Diss Caen. 1961

ÉTUDE

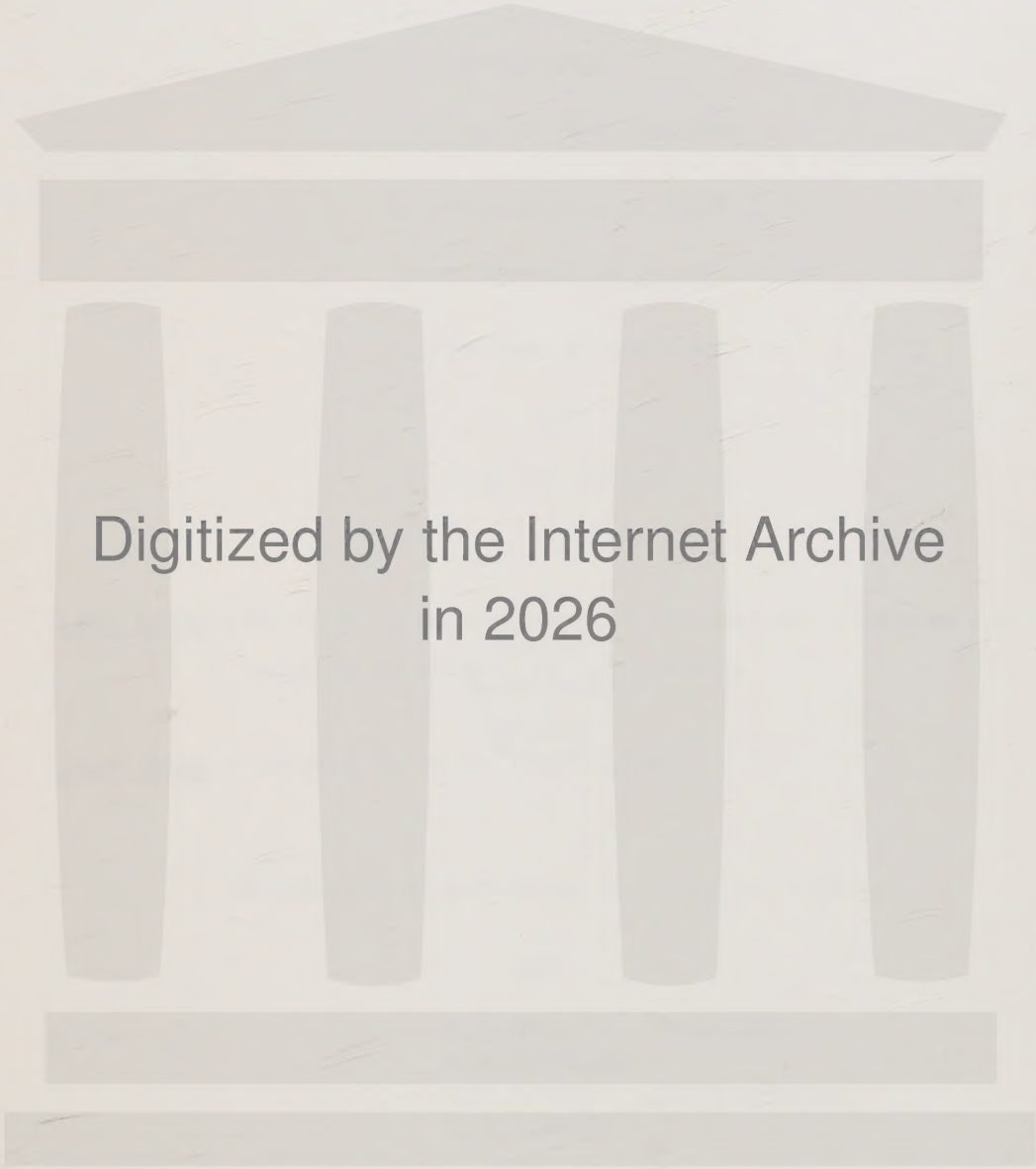
DE

QUELQUES COMPOSÉS OBTENUS

PAR CONDENSATION

DU SULFURE DE CARBONE ET DES CÉTONES

André THUILLIER


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542709_0030

T H E S E S

Présentées

A la Faculté des Sciences

de l'Université de CAEN

pour obtenir le grade

de Docteur ès-sciences

par

André THUILLIER

Ière thèse - Etude de quelques composés obtenus par condensation du sulfure de carbone et des cétones.

2ème thèse - La raie 21 cm de l'hydrogène

Présentées et soutenues le 3 juillet 1961

JURY

M.N.LOZAC'H Président
M.A.KIRRMANN)
M.J.VIALLE (Examinateurs
M.J.L.COJAN)

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE CAEN
FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1960-1961

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM.	LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique Générale)
	APERY	Professeur (Calcul différentiel et intégral)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Assesseur, Professeur (Zoologie)
	COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
	BACHELET	Professeur (Chimie)
	MALLIAVIN	Professeur (Mathématiques)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	PHAM	Professeur (Mathématiques)
	GIACOMO	Professeur (Physique)
	REY	Professeur (Zoologie)
	MONIER	Professeur (Minéralogie)
	CONIA	Professeur (Chimie)
	PAREYN	Professeur (Géologie)
	ROMANET	Professeur (Chimie)
	BINET	Professeur sans chaire (Botanique)
	NATAF	Professeur sans chaire (Mathématiques)
	THUREAU	Professeur sans chaire (Electronique)
	DOGUET	Maître de Conférences (Biologie Végétale)
	CABANNES	Maître de Conférences (Physique)
	RYBAK	Maître de Conférences (Physiologie Animale)
	MABBOUX-STROMBERG	Maître de Conférences (Physique)
	GIRAULT	Maître de Conférences (Mathématiques)
	SCHAAL	Maître de Conférences (Chimie)
	GEFFROY	Maître de Conférences (Mathématiques)
	BARRAT	Maître de Conférences (Physique)
	BERNARD	Maître de Conférences (Chimie)
	LEGROS	Maître de Conférences (Physique)
	GAULT	Maître de Conférences (Chimie)
	SALMON	Maître de Conférences (Physique)
Mle	DEMEUSY	Maître de Conférences (Biologie)
MM.	MOLLIER	Maître de Conférences (Chimie)
	PINAZZI	Maître de Conférences (Chimie)
	GRAF	Maître de Conférences (Physique)
	KAUFFMANN	Maître de Conférences (Microbiologie)
Mme	CONNES	Maître de Conférences (Physique)
M.	CAUCAL	Secrétaire Principal des Facultés.

A Monsieur le Professeur

J. VIALLE

A ma famille.

Ce travail a été effectué à la Faculté des Sciences de Caen sous la direction de M.le Professeur J.VIALLE. Qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère reconnaissance.

Je remercie M.le Doyen LOZAC'H qui s'est toujours intéressé à mes recherches, M.le Professeur KIRRMANN et M.le Professeur COJAN qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Je remercie également les chercheurs du Laboratoire et le Personnel des différents services pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE :

Condensation du sulfure de carbone et des alkyl-arylcétones 5
Partie expérimentale 8

DEUXIEME PARTIE :

A - Condensation du sulfure de carbone et de l'acétone 30
Partie expérimentale 33

B - Condensation du sulfure de carbone et des cétones aliphatiques 43
Partie expérimentale 47

TROISIEME PARTIE :

Condensation du sulfure de carbone et des cyclanones 60
Partie expérimentale 64

CONCLUSION 74

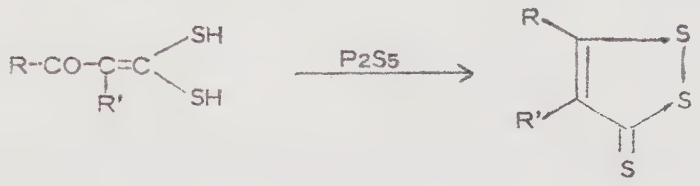
ANNEXE :

Spectres d'absorption dans l'infra-rouge 75

BIBLIOGRAPHIE, INDEX.

INTRODUCTION

L'objet de ce travail est l'étude de la condensation du sulfure de carbone sur des cétones en vue de préparer des dimercaptométhylènecétones de formule générale(I). Par action du pentasulfure de phosphore, ces dernières doivent permettre de passer aux dithiole-1,2 thiones-3 (II).



(I) (II)

Ces composés hétérocycliques sont déjà accessibles par de nombreuses méthodes (35). Trois procédés sont particulièrement à noter :

1 - Action du soufre vers 200° sur des carbures éthyléniques (10, 32, 34, 38).

2 - Action du pentasulfure de phosphore sur des esters β-cétoniques (29, 37).

3 - Action du soufre et du pentasulfure de phosphore sur des cétones (30, 36).

L'utilisation systématique de ces trois voies d'accès a permis de préparer un assez grand nombre de dithiole-1,2 thiones-3 et de mettre en évidence le caractère général des réactions correspondantes. Toutefois les rendements laissent souvent à désirer et ne dépassent que rarement 20 à 25 %.

Dans les trois procédés précédents, la réaction de sulfuration par le soufre, le pentasulfure de phosphore, ou par ces deux réactifs réunis apporte d'importantes modifications à la molécule de départ : introduction de trois atomes de soufre, élimination d'hydrogène, d'oxygène, de radicaux alkoxy, cyclisation. On peut normalement espérer améliorer les rendements de la préparation en soumettant à la sulfuration une molécule dont la constitution se rapproche davantage de celle de la dithiolethione attendue.

Les dimercaptométhylènecétones (I) - que l'on doit considérer comme des formes tautomères des acides bithiocarboxyliques β-cétoniques (III) - sont à ce point de vue des produits de départ particulièrement intéressants,

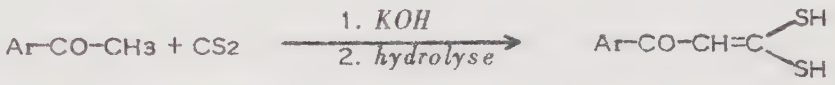
puisque deux des trois atomes de soufre de la dithiolethione sont déjà en place.

(I) (III)

Elles peuvent être préparées par réaction d'une cétone comportant un groupe méthylène en α du CO, sur le sulfure de carbone, en présence d'un agent de condensation basique.

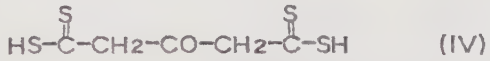
La littérature n'offre que peu d'exemples de cette réaction.

C. KELBER (22) et C. KELBER et A. SCHWARZ (23, 24) décrivent la condensation du sulfure de carbone en présence de potasse sur trois cétones du type $Ar-COCH_3$: l'acétophénone, la p-méthylacétophénone et l'acétothiénone, et isolent les dimercapto-3,3 propène-2 ones-1 attendues.



L. TSCHUGAEFF (56) fait réagir le sulfure de carbone sur le camphre préalablement sodé par l'amidure de sodium. Après méthylation il isole le camphobithiocarboxylate de méthyle.

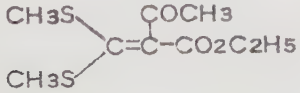
Les résultats obtenus par E. WERTHEIM (66) en ce qui concerne la condensation du sulfure de carbone et de l'acétone en présence de sodium ne sont pas très nets. Il pense avoir isolé des dérivés du bis(bithioacide)(IV) résultant de la condensation de l'acétone et de deux molécules de sulfure de carbone.



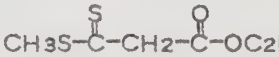
(IV)

Les composés β-dicarbonylés réagissent également sur le sulfure de carbone par l'intermédiaire de leur dérivé sodé.

PERTTU V. LAAKSO (27) condense l'acétyl-acétate d'éthyle sodé et le sulfure de carbone. Les produits de la réaction sont isolés après méthylation. Dans l'éther la réaction se déroule normalement et conduit au bis(méthylthio) méthylène-2 oxo-3 butyrate d'éthyle (V).



(V)



(VI)

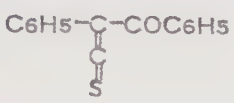
Dans l'alcool, la condensation s'accompagne d'une coupure de la molécule et on isole finalement le bithiomalonate dissymétrique (VI).

J.D. KENDALL et H.D. EDWARDS (25) font réagir de même le dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle, du malonate d'éthyle, du cyanacétate d'éthyle et le sulfure de carbone. Ils obtiennent des résultats analogues.

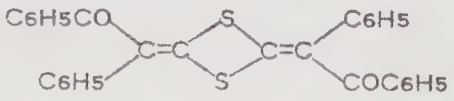
D'autres réactions de condensation entre une cétone et le sulfure de carbone ont été étudiées, mais le bithioacide β -cétonique qui doit être le produit primaire n'a pas été isolé.

Par action du sulfure de carbone sur la désoxybenzoine en présence de potasse, V. MEYER (44) prépare la désaurine, obtenue initialement par H. BERGREEN (5) par action du thiophosgène sur la désoxybenzoine.

La première formule proposée pour ce composé est celle du thiocétène (VII) (5), mais après détermination de la masse moléculaire, V. MEYER (43)



(VII)

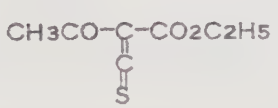


(VIII)

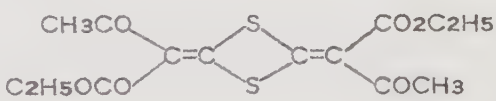
suggère la structure (VIII) comportant un cycle dithiétanne-1,3.

Des composés analogues ont pu être préparés à partir de cétones du type $Ar-CH_2COAr'$ (Ar, Ar' : radicaux aromatiques) (48).

Th. NORTON et A. OPPENHEIM (46) font réagir le sulfure de carbone et l'acétylacétate d'éthyle en présence d'oxyde de zinc ou de plomb à 160° en tube scellé. Ils obtiennent un dérivé auquel ils attribuent la formule d'un thiocétène (IX). Le même composé est préparé par H. BERGREEN par action du thiophosgène sur l'acétylacétate d'éthyle (5) et la structure (IX) doit peut-être être remplacée par la formule (X).



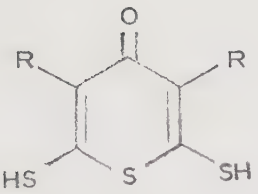
(IX)



(X)

P. YATES et D.R. MOORE (69) ont récemment repris l'étude de la désaurine et leurs résultats semblent confirmer la structure proposée par V. MEYER.

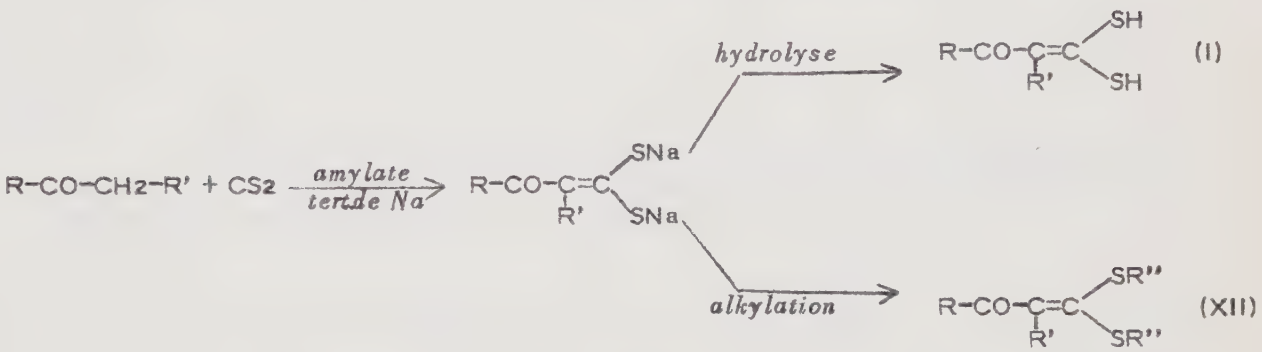
H. APITZSCH (2, 3, 4) fait réagir le sulfure de carbone sur des cétones aliphatiques du type RCH_2COCH_2R' en présence de potasse. Il prépare ainsi des dimercapto-2,6 thio-1 pyrannones-4 (XI). A partir de l'acétone (R = R' = H) il ne peut isoler aucun composé défini.



(XI)

L'ensemble des travaux précédents permet de prévoir que la condensation du sulfure de carbone sur un méthylène situé en *a* d'un carbonyle cétonique est une réaction générale, la dimercaptométhylènecétone formée dans un premier stade, pouvant éventuellement entrer dans une nouvelle réaction pour conduire à une structure plus complexe.

Nous avons entrepris l'étude de cette condensation sur de nombreuses cétones. Dans presque tous les cas l'agent de condensation utilisé est un alcoolate tertiaire de sodium, et pratiquement l'amylate tertiaire dont l'intérêt comme réactif de sodation a été nettement mis en évidence par J.M. CONIA (13, 14).



(I)

(XII)

Nous avons pu très régulièrement préparer ainsi soit la dimercaptométhylène cétone elle-même (I), soit après alkylation, un dérivé dialkylé sur le soufre du type (XII).

Par action du pentasulfure de phosphore sur ces deux types de composés nous avons obtenu, généralement avec un bon rendement, les dithiole-1,2 thiones-3 attendues.

Dans certains cas, notamment celui de l'acétone et de quelques cyclanones, nous avons étudié les composés obtenus par addition d'une seconde molécule de sulfure de carbone sur un dérivé du type (XII) et la sulfuration par le pentasulfure de phosphore de quelques uns des composés obtenus. Certains des produits ainsi préparés appartiennent à une classe de composés récemment découverts (6, 7).

L'exposé suivant comprend 3 parties :

I - Condensation du sulfure de carbone et des alkyl-arylcétones.

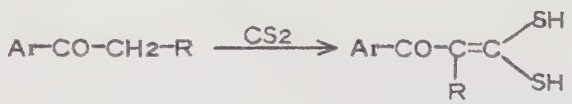
II - Condensation du sulfure de carbone et des cétones aliphatiques.

III - Condensation du sulfure de carbone et des cyclanones.

PREMIERE PARTIE

CONDENSATION DU SULFURE DE CARBONE ET DES ALKYL-ARYLCETONES.

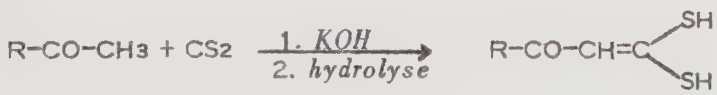
Une alkyl-arylcétone ne comportant qu'un seul méthylène en α du carbonyle, ne peut conduire par condensation avec le sulfure de carbone qu'à une seule dimercaptométhylène cétone (I).



(I)

Nous avons rassemblé dans ce chapitre les résultats obtenus en partant d'un certain nombre de dérivés aromatiques acylés et de trois cyclanones condensées à des systèmes aromatiques : la tétralone-1, l'indanone-1 et l'acénaphténone.

Les seules dimercaptométhylènecétones décrites dans la littérature ont été obtenues par C. KELBER (22) puis par C. KELBER et A. SCHWARZ (23, 24) à partir de l'acétophénone, de la *p*-méthylacétophénone et de l'acétothiénone. La réaction est effectuée dans un excès de sulfure de carbone et en présence de potasse pulvérisée. Les rendements sont de l'ordre de 20 % et la purification des produits obtenus est difficile.

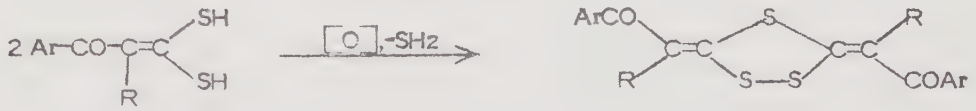


R = C6H5	*Rdt* = 20 %
R = *p*-CH3C6H4	*Rdt* = 12-16 %
R = *thiényle*-2	*Rdt* = 40 % *en produit brut*

Nous avons trouvé qu'il est préférable d'opérer en solution dans le benzène ou l'éther, en utilisant des quantités stoechiométriques de cétone et de sulfure de carbone, et d'employer comme agent basique un alcoolate tertiaire de sodium. En pratique nous avons utilisé l'amylate tertaire de sodium, qui est, ainsi que l'a montré J.M. CONIA (13, 14), particulièrement soluble dans ces deux solvants. Les dimercaptométhylènecétones sont alors obtenues avec un rendement qui dépasse en général 80 %.

Ces composés sont stables sous forme de dérivés sodés, plus fragiles à l'état libre et nous ne les avons isolés que lorsque R = H.

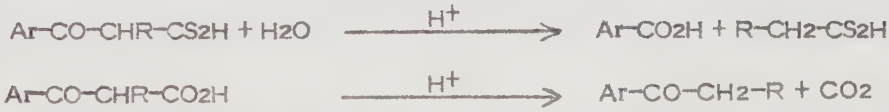
Les dimercaptométhylènecétones s'oxydent facilement. Lorsqu'on les conserve pendant quelques jours sans précautions particulières, elles s'altèrent en donnant des bis(acylméthylène)-3,5 trithiolannes-1,2,4 (VI) (trithioozonides).



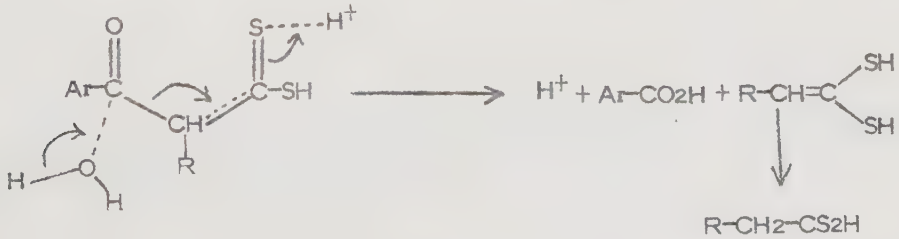
(I) (VI)

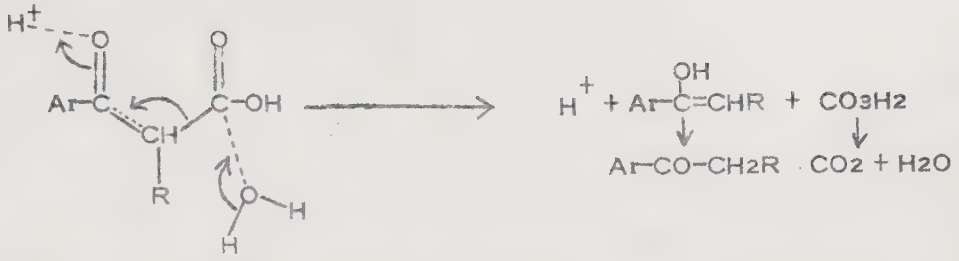
Cette transformation peut être également réalisée rapidement en présence d'oxydants (iode, chlorure ferrique, persulfate de potassium, acide sulfurique concentré).

En milieu acide, et particulièrement lorsque R ≠ H les composés du type (I) semblent s'hydrolyser facilement pour donner un acide aromatique et un acide bithiocarboxylique. Ils réagissent certainement sous leur forme tautomère bithioacide β-cétonique et il est intéressant de noter que le mode de coupure observé diffère de celui que donnent dans les mêmes conditions les acides β-cétoniques correspondants.



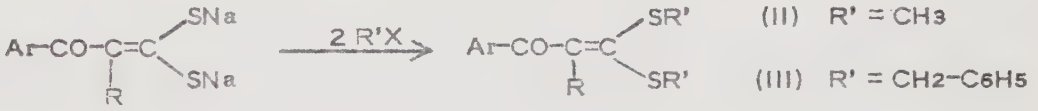
Cette différence peut être interprétée en admettant que le proton attaque la première molécule sur le soufre du thiocarbonyle, la seconde sur l'oxygène du carbonyle cétonique.





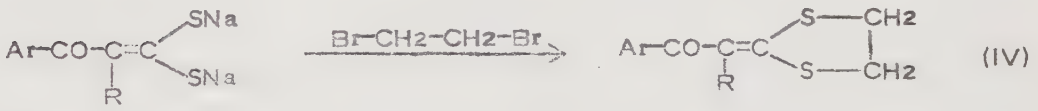
Nous avons mis en évidence la formation d'acide benzoique, par coupure en milieu acide, de la dimercapto-3,3 méthyl-2 phényl-1 propène-2 one-1 (II, Ar = C_6H_5, R = CH_3) et d'acide anisique par coupure de la dimercapto-3,3 (méthoxy-4 phényl)-1 méthyl-2 propène-2 one-1 (Im, Ar = p-$CH_3OC_6H_4$, R = CH_3).

Si les dimercaptométhylènecétones sont relativement fragiles, leurs dérivés dialkylés sur le soufre sont parfaitement stables. On peut d'ailleurs les obtenir directement en traitant par un halogénure ou un sulfate d'alkyle le dérivé sodé obtenu dans la réaction de condensation. Nous avons préparé en particulier des dérivés méthylés (II), benzylés (III) ainsi que les produits de condensation avec le dibromoéthane (IV).



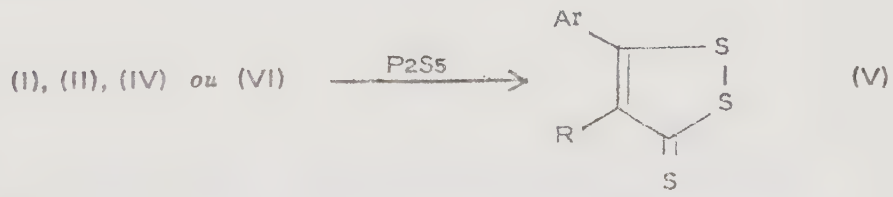
(II) R' = CH_3

(III) R' = CH_2-C_6H_5



(IV)

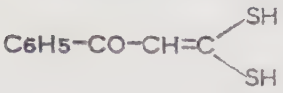
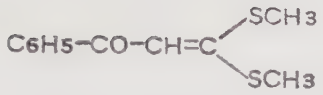
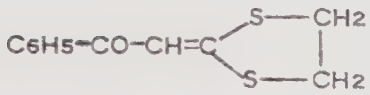
Par action du pentasulfure de phosphore sur les dimercaptométhylène-cétones ou leurs dérivés on passe facilement aux aryl-5 dithiole-1,2 thiones-3 (V) correspondantes.



(V)

Cette réaction est en général réalisée dans le xylène. Elle a été étudiée en détail dans un cas particulier (Ar = C_6H_5) . Les résultats sont résumés dans le tableau ci-après.

Préparation de la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (Va, Ar = C_6H_5).

Composé de départ	Solvant	Rendement
	benzène	67 %
—	toluène	71 %
—	xylène	78 %
—	pyridine	47 %
—	β - picoline	42 %
	benzène	52 %
—	xylène	87 %
	xylène	96 %

Nous décrivons dans la partie expérimentale la préparation de vingt et une dithiolethiones. Les cétones de départ sont repérées par une lettre minuscule que l'on retrouve dans la désignation des divers composés, numérotés de I à VI, obtenus à partir d'une cétone donnée.

* *
*

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion sont pris au microscope de KOFLER.

L'éther de pétrole utilisé pour les chromatographies distille entre 40 et 60°.

I - DIMERCAPTOPROPENONES.

I.1 - Dimercapto-3,3 Phényl-1 propène-2 one-1 (Ia, Ar=C_6H_5).

A) Emploi de l'amylate tertiaire de sodium.

On prépare une solution 2N d'amylate tertiaire de sodium en chauffant à reflux jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène (3 heures environ) un mélange de 88 g d'alcool amylique tertiaire et de 500 cm^3 de benzène en présence de 30 g de sodium en fil (13). Lorsque la réaction est terminée on décante le liquide pour séparer le sodium n'ayant pas réagi. La solution d'alcoolate ainsi obtenue est refroidie par un bain d'eau glacée, puis on lui ajoute lentement et en agitant, un mélange de 60 g d'acétophénone et de 30 g de sulfure de carbone. Le mélange réactionnel se colore immédiatement en rouge et on observe la précipitation du sel de sodium de la dimercaptophénylpropénone attendue. Après quelques heures de repos on reprend par l'eau qui dissout le dérivé sodé. La couche aqueuse est décantée, extraite à l'éther puis séparée. Par acidification à l'acide sulfurique dilué glacé on libère la dimercaptophénylpropénone qui est extraite à l'éther. On sèche sur sulfate de sodium puis évapore le solvant. Le résidu cristallise immédiatement. Les cristaux sont lavés avec un peu d'éther de pétrole. On obtient ainsi 83 g de dimercapto-3,3 phényl-1 propène-2 one-1 sous forme de cristaux jaunes, fondant à 63° (22). (Rdt = 84 %).

Remarques.

1°) Un essai de condensation, réalisé en utilisant 1 molécule d'amylate de sodium pour 1 molécule d'acétophénone et 1 molécule de sulfure de carbone a conduit au même composé (Rdt = 43 %).

2°) La condensation peut être réalisée dans l'éther. La solution d'amylate est obtenue en chauffant à reflux pendant 7 heures un mélange de 88 g d'alcool amylique tertiaire et de 700 cm^3 d'éther en présence de 30 g de sodium en fil. En fin de réaction on obtient une solution limpide. La préparation est ensuite conduite comme dans le cas d'une solution benzénique d'amylate. Le rendement en dimercaptophénylpropénone est de 82 %.

B) Emploi du butylate tertiaire de sodium.

On prépare une solution benzénique de butylate tertiaire de sodium en chauffant à reflux pendant 7 heures un mélange de 37 g d'alcool butylique tertiaire et de 800 cm^3 de benzène en présence de 16 g de sodium en fil. Après avoir séparé le sodium en excès, on ajoute à la solution froide de butylate un mélange de 30 g d'acétophénone et de 19 g de sulfure de carbone. On termine la préparation comme dans l'exemple A, ce qui permet d'obtenir 38 g de dimercapto-3,3 phényl-1 propène-2 one-1. (Rdt = 77 %).

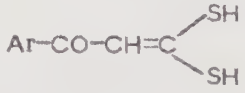
Pour les opérations ultérieures on a utilisé le produit brut lavé à l'éther de pétrole. Un échantillon a été cristallisé dans l'éther, pour l'analyse.

Analyse : $C_9H_8OS_2$	: Calc. %	: C	55,07	H 4,11
	Tr.	:	55,22	3,87.

I.2 - Aryl-1 dimercapto-3,3 propène-2 ones-1 (Ib à Ik).

On les prépare en utilisant la méthode A. Les cétones de départ sont obtenues par réaction de Friedel et Crafts, à l'exception de l'o-méthoxyacétophénone préparée par méthylation par le sulfate de méthyle de l'o-hydroxyacétophénone. et de l'acétyl-1 naphtalène (produit commercial).

Composés obtenus.



(Ib à Ik)

Le rendement, déterminé sur le produit brut lavé à l'éther de pétrole, est calculé par rapport à la cétone de départ.

Les caractéristiques des composés Ib à Ig préparés à partir d'acétophénones substituées sont réunies dans le tableau I, (p. 11).

Ih - Dimercapto-3,3 (naphtyl-1)-1 propène-2 one-1 (Ar = naphtyle-1).

Préparée à partir de l'acétyl-1 naphtalène.

Solide jaune orangé.

F = 70°. Rdt = 82 %.

Analyse : $C_{13}H_{10}OS_2$	:			
	Calc. %	: C 63,38	H 4,09	
	Tr.	: 63,65	4,09.	

Ii - Dimercapto-3,3 (naphtyl-2)-1 propène-2 one-1 (Ar = naphtyle-2).

Préparée à partir de l'acétyl-2 naphtalène (60).

Solide jaune orangé.

F = 93-95°. Rdt = 80 %.

Analyse : $C_{13}H_{10}OS_2$	:			
	Calc. %	: C 63,38	H 4,09	
	Tr.	: 62,32	3,99.	

Ij - (Anthryl-9)-1 dimercapto-3,3 propène-2 one-1 (Ar = anthryle-9).

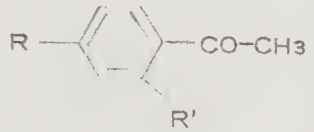
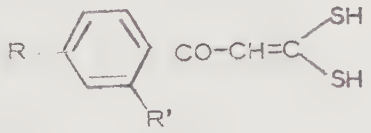
Préparée à partir de l'acétyl-9 anthracène (42).

Le produit brut, obtenu avec un rendement quantitatif, est une masse semi-solide qui n'a pas été analysée.

Ik - (Fluorényl-2)-1 dimercapto-3,3 propène-2 one-1 (Ar = fluorényle-2).

Préparée à partir de l'acétyl-2 fluorène (52).

TABLEAU I

CETONE DE DEPART			ARYL-1 DIMERCAPTO-3,3 PROPENE-2 ONE-1			
			 (I)			
Réf.	R	R'		F	Rdt	Analyse
59	CH_3	H	Ib (23)	84-85°	86 %	$C_{10}H_{10}OS_2$ Calc. % : C 57,11 H 4,79 S 30,49 Tr. : 57,25 4,71 30,62.
62	OCH_3	H	Ic	98°	84 %	$C_{10}H_{10}O_2S_2$ Calc. % : C 53,07 H 4,45 S 28,34 Tr. : 53,14 4,25 28,46.
62	Cl	H	Id	99-101°	92 %	$C_9H_7ClOS_2$ Calc. % : S 27,75 Tr. : (produit brut) 27,03.
61	Br	H	Ie	105°	88 %	$C_9H_7BrOS_2$ Calc. % : S 23,30 Tr. : (produit brut) 22,86.
64	C_6H_5	H	If	118-119°	76 %	$C_{15}H_{12}OS_2$ Calc. % : S 23,55 Tr. : (produit brut) 23,61.
	H	OCH_3	Ig	huile rouge	86 %	Produit non analysé.

Solide jaune orangé.

F = 157° . Rdt = 58 %.

Analyse : $C_{16}H_{12}OS_2$: Calc. % : C 67,57 H 4,25
Tr. : 67,51 4,78.

Les dimercaptopropénones correspondant aux autres cétones étudiées (1 à u) n'ont pas été isolées.

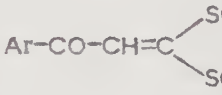
II - BIS(METHYLTHIO)-3,3 PROPENE-2 ONES-1 et [BIS(METHYLTHIO)METHYLENE]-2 CYCLANONES.

II-1 - Aryl-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 ones-1 à partir des dimercaptopropénones correspondantes selon KELBER (22).

Mode opératoire.

On prépare une solution de dérivé sodé de la dimercaptoarylpropénone en ajoutant cette dernière (0,01 mol.g) à une solution de méthylate de sodium (0,02 mol.g) dans l'alcool méthylique (30 cm³). On lui ajoute 2,82 g (0,02 mol.g) d'iodure de méthyle. Après chauffage pendant 1/4 d'heure au bain-marie, on précipite par l'eau glacée. Le précipité est purifié par filtration sur alumine (solvant : benzène 3 p., éther de pétrole 1 p.) puis cristallisé dans l'acétate d'éthyle.

Composés obtenus.



(IIb à IIk)

Tous les composés de cette série sont des cristaux jaune-clair.

Les caractéristiques des composés IIa à IIg sont réunies dans le tableau II, (p. 13).

IIh - Bis(méthylthio)-3,3 (naphtyl-1)-1 propène-2 one-1 (Ar = naphtyle-1).

F = 85°.

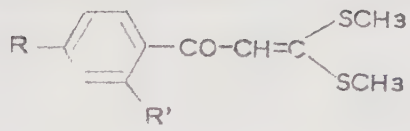
Analyse : $C_{16}H_{14}OS_2$: Calc. % : C 65,65 H 5,14 S 23,37
Tr. : 65,72 5,07 23,06.

IIi - Bis(méthylthio)-3,3 (naphtyl-2)-1 propène-2 one-1 (Ar = naphtyle-2).

F = 92-94°.

TABLEAU II

ARYL-1 BIS(METHYLTHIO)-3,3 PROPENE-2 ONES-1



	R'	R	F	Analyse				
IIa (22)	H	H	93°	$C_{11}H_{12}OS_2$	Calc. % :	C 58,89	H 5,39	S 28,59
					Tr. :	58,94	5,27	28,54.
IIb (23)	H	CH_3	104-105°	$C_{12}H_{14}OS_2$	Calc. % :	C 60,46	H 5,92	S 26,91
					Tr. :	60,63	5,94	26,64.
IIc	H	OCH_3	100-101°	$C_{12}H_{14}O_2S_2$	Calc. % :	C 56,66	H 5,55	S 25,21
					Tr. :	56,49	5,42	25,40.
IId	H	Cl	109-110°	$C_{11}H_{11}ClOS_2$	Calc. % :	C 51,05	H 4,28	S 24,78
					Tr. :	51,00	4,31	24,64.
IIe	H	Br	106-107°	$C_{11}H_{11}BrOS_2$	Calc. % :	C 43,57	H 3,66	S 21,15
					Tr. :	43,56	3,67	21,17.
IIf	H	C_6H_5	122°	$C_{17}H_{16}OS_2$	Calc. % :	C 67,96	H 5,37	S 21,35
					Tr. :	67,80	5,55	21,12.
IIg	OCH_3	H	76°	$C_{12}H_{14}O_2S_2$	Calc. % :	C 56,66	H 5,55	
					Tr. :	56,81	5,69.	

Analyse : $C_{15}H_{14}OS_2$	: Calc. %	: C 65,65	H 5,14	S 23,37
	Tr.	: 65,63	5,31	23,31.

IIj - (Anthryl-9)-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1 (Ar = anthryle-9).

F = 157°.

Analyse : $C_{19}H_{16}OS_2$	: Calc. %	: C 70,33	H 4,97
	Tr.	: 69,91	4,37.

IIk - (Fluorényl-2)-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1 (Ar = fluorényle-2).

F = 150°.

Analyse : $C_{18}H_{16}OS_2$	: Calc. %	: C 69,19	H 5,16
	Tr.	: 69,10	5,28.

II-2 - Préparation directe des α - [bis(méthylthio) méthylène] cétones.

Mode opératoire.

On ajoute lentement et en agitant un mélange de 0,1 mol.g de cétone et de 0,1 mol.g de sulfure de carbone, en solution dans le benzène, à une solution benzénique 2N environ de 0,2 mol.g d'amylate tertiaire de sodium refroidie par un bain d'eau glacée.

On laisse revenir à la température du laboratoire et après quelques heures d'agitation à cette température on refroidit de nouveau (on obtient à ce stade une solution rouge accompagnée ou non d'un précipité suivant la solubilité du sel de sodium de la dimercaptopropénone obtenue). On ajoute alors en 1 heure environ 0,2 mol.g d'iodure de méthyle (ou de sulfate de méthyle). Quand l'addition est terminée, on maintient l'agitation pendant 3 à 4 heures à 20°. C'est en méthylant à froid dans ces conditions que nous avons obtenu les meilleurs rendements. On reprend ensuite par l'eau, on lave la solution benzénique avec une solution de soude à 5 % puis à l'eau salée jusqu'à neutralité ; on sèche sur sulfate de sodium et on évapore le benzène. Le résidu est soit distillé sous vide poussé soit cristallisé dans le benzène ou dans l'alcool (éventuellement en présence de noir animal).

Les cristaux obtenus sont incolores ou jaune pâle, la coloration des liquides varie du jaune au rouge orangé. Pour l'analyse on effectue une deuxième distillation, ou on cristallise selon la solubilité dans l'éther de pétrole, le benzène, l'alcool éthylique ou l'acétate d'éthyle.

Cétones de départ :

Nous avons utilisé les cétones suivantes :

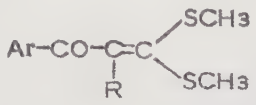
l : propiophénone
m : p-méthoxypropiophénone
} produits commerciaux.

n : butyrophénone
o : valérophénone
p : isovalérophénone

} préparées selon la méthode décrite pour la butyrophénone (61).

q : désoxybenzoïne obtenue selon Organic Syntheses (1)
r : phényl-4 oxo-4 butanoate d'éthyle (β-benzoylpropionate d'éthyle), préparé par estérification de l'acide β-benzoylpropionique lui-même obtenu par condensation de l'anhydride succinique sur le benzène (63).
s : tétralone-1, préparée par oxydation de la tétraline par l'air selon Organic Syntheses (55).
t : indanone, préparée par oxydation par l'acide chromique du chlorhydrate d'indène, selon Organic Syntheses (47).
u : acénaphténone, préparée par oxydation de l'acénapthène selon Organic Syntheses (12) et L.F. FIESER et J. CASON (19).

Composés obtenus.



(IIl à IIr)

IIl - Méthyl-2 bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1. (Ar = C_6H_5, R = CH_3).

$Eb_{0,05}$ = 116-117°. Rdt = 74 %.

Analyse : $C_{12}H_{14}OS_2$: Calc. % : C 60,46 H 5,92
Tr. : 60,54 5,82.

IIm - (Méthoxy-4 phényl)-1 méthyl-2 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1.
(Ar = p -CH_3O-C_6H_4, R = CH_3).

$Eb_{0,05}$ = 146-147°. Rdt = 43 %.

Analyse : $C_{13}H_{16}O_2S_2$: Calc. % : C 58,17 H 6,01
Tr. : 58,21 5,85.

IIn - Ethyl-2 bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1. (Ar = C_6H_5, R = CH_3-CH_2)

$Eb_{0,1}$ = 118°. Rdt = 83 %.

Analyse : $C_{13}H_{16}OS_2$: Calc. % : C 61,86 H 6,39
Tr. : 61,84 6,35.

IIo - Bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propyl-2 propène-2 one-1. (Ar = C_6H_5,
R = n-propyle).

$Eb_{0,1}$ = 130°. Rdt = 89 %.

Analyse : $C_{14}H_{18}OS_2$: Calc. % : C 63,11 H 6,81
Tr. : 63,32 6,73.

IIp - Isopropyl-2 bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1.

(Ar = C_6H_5, R = isopropyle).

F = 51°. Rdt = 59 %.

Analyse : $C_{14}H_{18}OS_2$: Calc. % : C 63,11 H 6,81
Tr. : 63,28 6,73.

IIq - Bis(méthylthio)-3,3 diphényl-1,2 propène-2 one-1.

(Ar = C_6H_5, R = C_6H_5).

F = 111-112°. Rdt = 33 %.

Analyse : $C_{17}H_{16}OS_2$: Calc. % : C 67,96 H 5,37
Tr. : 68,18 5,42.

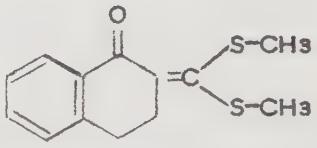
IIr - [Bis(méthylthio) méthylène]-3 oxo-4 phényl-4 butanoate d'éthyle.

(Ar = C_6H_5, R = CH_2-$CO_2C_2H_5$).

$Eb_{0,1}$ = 150°. Rdt = 92 % (brut).

Analyse : $C_{15}H_{18}O_3S_2$: Calc. % : C 58,03 H 5,84
Tr. : 58,01 5,83.

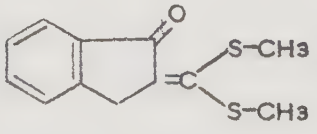
IIs - [Bis(méthylthio)méthylène]-2 tétralone-1.



F = 56°. Rdt = 28 %.

Analyse : $C_{13}H_{14}OS_2$: Calc. % : C 62,36 H 5,64
Tr. : 62,51 5,74.

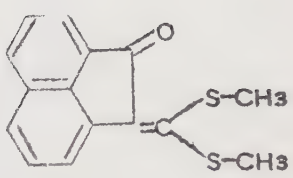
IIt - [Bis(méthylthio) méthylène]-2 indanone-1.



F = 70-71°. Rdt = 69 %.

Analyse : $C_{12}H_{12}OS_2$: Calc. % : C 60,98 H 5,12
Tr. : 61,02 4,97.

IIu - [Bis(méthylthio) méthylène]-2 acénaphténone-1.



F = 81°. Rdt = 43 %.

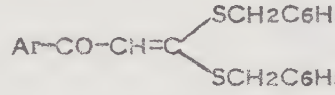
Analyse : $C_{15}H_{12}OS_2$: Calc. % : C 66,14 H 4,44
Tr. : 66,21 4,42.

III - ARYL-1 BIS(BENZYLTHIO)-3,3 PROPENE-2 ONES-1.

Mode opératoire.

On les obtient en traitant pendant 1/4 d'heure au bain-marie une solution de dérivé sodé de la dimercaptocétone (0,01 mol.g) dans 30 cm³ d'alcool méthylique, par 2,5 g de chlorure de benzyle. Après refroidissement et précipitation par l'eau, on purifie le précipité obtenu par filtration sur alumine (solvant : benzène 3 p., éther de pétrole 1 p.) puis par cristallisation dans l'acétate d'éthyle.

Composés obtenus.



(III)

Tous les composés obtenus sont des cristaux jaune très pâle.

Les caractéristiques des composés IIIa à IIIg sont réunies dans le tableau III, (p. 18).

IIIh - Bis(benzylthio)-3,3 (naphtyl-1)-1 propène-2 one-1. (Ar = naphtyle-1).

F = 128°.

Analyse : $C_{27}H_{22}OS_2$: Calc. % : C 76,02 H 5,20 S 15,03
Tr. : 75,84 5,15 14,84.

IIIi - Bis(benzylthio)-3,3 (naphtyl-2)-1 propène-2 one-1 (Ar = naphtyle-2).

F = 130°.

Analyse : $C_{27}H_{22}OS_2$: Calc. % : C 76,02 H 5,20 S 15,03
Tr. : 75,91 5,22 15,06.

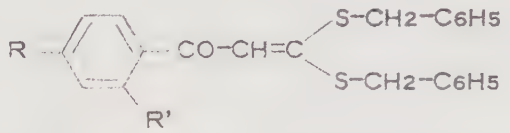
IIIk - Bis(benzylthio)-3,3 (fluorényl-2)-1 propène-2 one-1. (Ar = fluorényle-2).

F = 149°.

Analyse : $C_{30}H_{24}OS_2$: Calc. % : C 77,55 H 5,21
Tr. : 76,87 5,15.

TABLEAU III

ARYL-1 BIS(BENZYLTHIO)-3,3 PROPENE-2 ONES-1



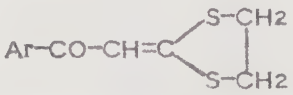
	R'	R	F	Analyse			
IIIa (22)	H	H	113°	$C_{23}H_{20}OS_2$	Calc. % : C 73,36	H 5,35	S 17,03
					Tr. : 73,34	5,32	16,68.
IIIb (23)	H	CH_3	112°	$C_{24}H_{22}OS_2$	Calc. % : C 73,80	H 5,68	
					Tr. : 73,84	5,61.	
IIIc	H	OCH_3	120°	$C_{24}H_{22}O_2S_2$	Calc. % : C 70,90	H 5,45	
					Tr. : 70,56	5,63.	
IIId	H	Cl	119°	$C_{23}H_{19}ClOS_2$	Calc. % : C 67,22	H 4,66	S 15,60
					Tr. : 67,24	4,70	15,52.
IIIe	H	Br	119°	$C_{23}H_{19}BrOS_2$	Calc. % : C 60,65	H 4,21	S 14,08
					Tr. : 60,68	4,20	14,19.
IIIf	H	C_6H_5	126°	$C_{29}H_{24}OS_2$	Calc. % : C 76,95	H 5,34	S 14,17
					Tr. : 76,78	5,59	14,26.
IIIg	OCH_3	H	143°	$C_{24}H_{22}O_2S_2$	Calc. % : C 70,90	H 5,45	
					Tr. : 70,70	5,24.	

IV - ARYL-1 ETHYLENEDITHIO-3,3 PROPENE-2 ONES-1.

Mode opératoire.

Les dérivés de ce type sont obtenus comme les précédents par action du dibromo-1,2 éthane (1,9 g) sur le dérivé sodé de la dimercaptocétone (0,01 mol.g) dans l'alcool méthylique (30 cm³). Purification par filtration sur alumine (solvant : benzène 3 p., éther de pétrole 1 p.) et cristallisation dans l'acétate d'éthyle.

Composés obtenus. (Cristaux jaune clair).



(IV)

Les caractéristiques des composés IVa à IVg sont réunies dans le tableau IV, (p. 20).

IVi - Ethylènedithio-3,3 (naphtyl-2)-1 propène-2 one-1 (Ar = naphtyle-2).

F = 126°.

Analyse : $C_{15}H_{12}OS_2$	: Calc. % :	C 66,14	H 4,44	S 23,55
	Tr. :	65,97	4,56	23,49.

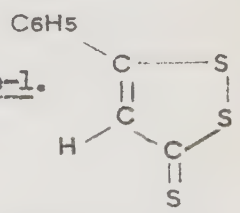
IVk - Ethylènedithio-3,3 (fluorényl-2)-1 propène-2 one-1 (Ar = fluorényle-2).

F = 212°.

Analyse : $C_{18}H_{14}OS_2$	: Calc. % :	C 69,64	H 4,55
	Tr. :	69,84	4,43.

V - DITHIOLE-1,2 THIONES-3.

V-1 - Phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (Va).



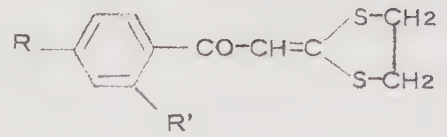
A) A partir de la dimercapto-3,3 phényl-1 propène-2 one-1.

1) Dans le xylène.

Dans un ballon de 2 litres, on porte à l'ébullition un mélange bien agité de 750 cm³ de xylène et de 150 g de pentasulfure de phosphore pulvérisé.

TABLEAU IV

ARYL-1 ETHYLENEDITHIO-3,3 PROPENE-2 ONES-1



	R'	R	F	Analyse			
IVa (22)	H	H	80°	$C_{11}H_{10}OS_2$	Calc. % : C 59,42	H 4,53	
					Tr. : 59,44	4,43.	
IVb (23)	H	CH_3	136°	$C_{12}H_{12}OS_2$	Calc. % : C 60,98	H 5,12	
					Tr. : 61,09	5,01.	
IVc	H	OCH_3	90°	$C_{12}H_{12}O_2S_2$	Calc. % : C 57,11	H 4,79	S 25,41
					Tr. : 57,05	4,69	25,42.
IVd	H	Cl	120°	$C_{11}H_9ClOS_2$	Calc. % : C 51,45	H 3,53	S 24,98
					Tr. : 51,32	3,60	25,26.
IVe	H	Br	153°	$C_{11}H_9BrOS_2$	Calc. % : C 43,86	H 3,01	S 21,29
					Tr. : 43,85	3,02	21,22.
IVf	H	C_6H_5	186°	$C_{17}H_{14}OS_2$	Calc. % : C 68,42	H 4,73	S 21,49
					Tr. : 68,51	4,76	21,64.
IVg	OCH_3	H	70°	$C_{12}H_{12}O_2S_2$	Calc. % : C 57,11	H 4,79	
					Tr. : 56,91	4,84.	

On ajoute goutte à goutte une solution de 83 g de dimercapto-3,3 phényl-1 propène-2 one-1 dans 250 cm^3 de xylène. La réaction est exothermique et s'accompagne d'un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré. On modère le chauffage tout en maintenant le mélange réactionnel en ébullition. L'addition de la cétone demande 30 mn environ, puis on poursuit le chauffage à reflux pendant 15 mn. Après refroidissement, on décante la solution xylénique qui est devenue rouge foncé. Il reste dans le ballon un solide brun noir qui est extrait au xylène bouillant. Les solutions xyléniques sont lavées à la soude diluée, puis à l'eau salée jusqu'à neutralité, séchées sur sulfate de sodium et concentrées sous pression réduite. Par cristallisation on obtient 66 g de phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. (F = 124-125°). Les eaux-mères contiennent encore un peu de phényl-5 dithiolethione. On l'isole par précipitation du dérivé d'addition avec le chlorure mercurique qui est essoré puis décomposé par une solution de sulfure de sodium. On récupère ainsi 3,5 g de phényl-5 dithiolethione (F = 124-125°). Le rendement de la réaction est de 78 % par rapport à la dimercaptophénylpropénone et de 66 % par rapport à l'acétophénone.

Après cristallisation dans le cyclohexane, puis l'acétate d'éthyle on obtient des aiguilles orangé clair fondant à 126° (10).

Analyse : $C_9H_6S_3$	: Calc. %	: C	51,39	H 2,88
	Tr.	:	51,68	2,81.

2) Dans le toluène.

On ajoute goutte à goutte en 1/2 heure une solution de 5 g de dimercaptophénylpropénone dans 50 cm^3 de toluène à une suspension bouillante et bien agitée de 20 g de pentasulfure de phosphore dans 150 cm^3 de toluène. On maintient l'ébullition pendant une 1/2 heure. Le produit de la réaction est isolé comme ci-dessus. On obtient 3,8 g de phényl-5 dithiole-1,2 thione-3, F = 122-124°. (Rdt = 71 %).

3) Dans le benzène.

A partir de 5 g de dimercapto-3,3 phényl-1 propène-2 one-1 on obtient dans les mêmes conditions 3,6 g de phényl-5 dithiole-1,2 thione-3, F = 122-124°. (Rdt = 67 %).

4) Dans la pyridine.

On reprend la méthode de sulfuration décrite par E. KLINGSBERG et D. PAPA (26) qui est intéressante à cause de la solubilité du pentasulfure de phosphore dans la pyridine et de la facilité avec laquelle les produits de la réaction sont isolés.

On chauffe pendant une heure à reflux un mélange de 10 g de pentasulfure de phosphore, 5 g de dimercapto-3,3 phényl-1 propène-2 one-1 et de 50 cm^3 de pyridine, puis on verse le mélange chaud dans 100 cm^3 d'eau bouil-

lante. Après refroidissement on sépare par filtration un produit brut goudronneux qui est lavé à l'eau, séché (5,4 g) puis purifié par filtration sur alumine (solvant : benzène 9 p., éther de pétrole 1 p.). On obtient ainsi 2,55 g (47 %) de phényl-5 dithiole-1,2 thione-3, F = 120-122°. Après cristallisations dans le cyclohexane, F = 126°.

5) Dans la β -picoline.

En procédant comme ci-dessus, on obtient 2,35 g de phényl-5 dithiole-1,2 thione-3, F = 125-126°. (Rdt = 42 %) à partir de 5 g de dimercaptocétone.

B) A partir des dérivés de la dimercapto-3,3 phényl-1 propène-2 one-1.

On utilise le procédé A,2 ci-dessus.

1) En partant de 5 g de bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1 et en utilisant comme solvant le xylène, on obtient 4,2 g de phényl-5 dithiole-1,2 thione-3, F = 125°. (Rdt = 87 %).

2) En réalisant la même réaction dans le benzène, on obtient 2,45 g (52 %) de dithiolethione brute, F = 118-120°. F = 126° après cristallisations dans le cyclohexane puis l'acétate d'éthyle.

3) En partant de 5 g d'éthylènedithio-3,3 phényl-1 propène-2 one-1 et en utilisant le xylène comme solvant, on obtient 4,55 g de phényl-5 dithiolethione, F = 124°. (Rdt = 96 %).

V-2 - Dithiole-1,2 thiones-3 (Vb à Vu).

A - Aryl-5 dithiole-1,2 thiones-3 (Vb à Vr) à partir des aryl-1 dimercapto-3,3 propène-2 ones-1.

On les obtient en ajoutant goutte à goutte une solution de 5 g d'aryl-1 dimercapto-3,3 propène-2 one-1 (Ib à Ig) dans 50 cm^3 environ de xylène à une suspension bouillante et bien agitée de 20 g de pentasulfure de phosphore dans 150 cm^3 de xylène. Après addition on maintient l'ébullition pendant 30 minutes. Le produit de la réaction est isolé comme dans le cas de la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. Le rendement est déterminé sur le produit brut dont la température de fusion est inférieure de 2 à 3° à celle du produit pur. Les échantillons pour analyse ont été purifiés par filtration sur alumine (solvant : benzène, éther de pétrole) suivie de cristallisations.

Composés obtenus.

Les composés Vb à Vg obtenus à partir des dimercaptopropénones dérivées des acétophénones substituées sont réunis dans le tableau V, (p. 23).

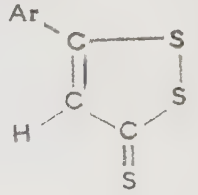
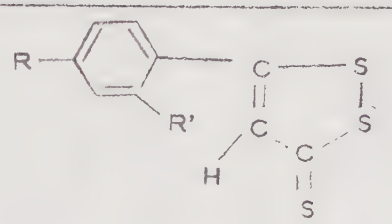


TABLEAU V

ARYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONES-3



	R'	R	F	Rdt	Analyse				
Vb (30)	H	CH_3	119-120°	62 %	$C_{10}H_8S_3$	Calc. % :	C 53,53	H 3,59	S 42,88
						Tr. :	53,35	3,47	42,73.
Vc (34, 10, 20)	H	OCH_3	109°	61 %	$C_{10}H_8OS_3$	Calc. % :	C 49,97	H 3,35	
						Tr. :	49,81	3,31.	
Vd (28)	H	Cl	135°	78 %	$C_9H_5ClS_3$	Calc. % :	C 44,16	H 2,06	S 39,30
						Tr. :	44,33	2,16	39,58.
Ve (36)	H	Br	130-131°	77 %	$C_9H_5BrS_3$	Calc. % :	C 37,37	H 1,74	S 33,26
						Tr. :	37,65	1,78	33,44.
Vf *	H	C_6H_5	164°	45 %	$C_{15}H_{10}S_3$	Calc. % :	C 62,90	H 3,52	S 33,58
						Tr. :	63,17	3,66	33,61.
Vg (9, 45)	OCH_3	H	94°	32 %	$C_{10}H_8OS_3$	Calc. % :	C 49,97	H 3,35	
						Tr. :	50,12	3,40.	

*Cristaux rouge orangé (cyclohexane).

Ils ont été cristallisés dans le cyclohexane puis l'acétate d'éthyle.

Vh - (Naphtyl-1)-5 dithiole-1,2 thione-3 (Ar = naphtyle-1).

Cristaux orangés (cyclohexane). F = 105° (9). Rdt = 76 %.

Analyse : $C_{13}H_8S_3$	: Calc. %	: C 59,96	H 3,10
	Tr.	: 59,96	3,10.

Vi - (Naphtyl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3 (Ar = naphtyle-2).

Cristaux orangés (cyclohexane). F = 147°. Rdt = 85 %.

Analyse : $C_{13}H_8S_3$	: Calc. %	: C 59,96	H 3,10
	Tr.	: 59,84	3,23.

Vj - (Anthryl-9)-5 dithiole-1,2 thione-3 (Ar = anthryle-9).

Cristaux bruns (cyclohexane). F = 187°. Rdt = 28 %.

Analyse : $C_{17}H_{10}S_3$	: Calc. %	: C 65,77	H 3,25
	Tr.	: 65,87	3,35.

Vk - (Fluorényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3 (Ar = fluorényle-2).

Cristaux violets (benzène). F = 186°. Rdt = 27 %.

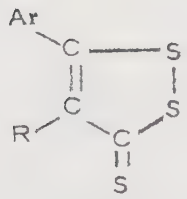
Analyse : $C_{16}H_{10}S_3$	: Calc. %	: C 64,39	H 3,38
	Tr.	: 64,69	3,59.

B - Dithiole-1,2 thiones-3 à partir des α - [bis(méthylthio) méthylène] cétones.

On les obtient en traitant par le pentasulfure de phosphore dans le xylène les dérivés diméthylés II. La réaction est conduite de la même manière que pour les dithiolethiones précédentes. Après refroidissement, on décante la solution xylénique qui est diluée avec son volume d'éther. Après lavage à la soude diluée puis à l'eau salée, on sèche sommairement la phase organique par filtration sur sulfate de sodium.

L'addition d'une solution de chlorure mercurique dans l'acétone permet de précipiter la dithiolethione sous forme de complexe avec le chlorure mercurique. Ce dernier est essoré, lavé soigneusement à l'éther puis décomposé par une solution aqueuse de sulfure de sodium. La dithiolethione régénérée est reprise par le benzène. La purification est terminée par cristallisation dans un solvant convenable, précédée généralement d'une filtration sur alumine.

Composés obtenus. Dithiole-1,2 thiones-3 (Vl à Vu).



Vl - Méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. (Ar = C_6H_5 , R = CH_3).

Cristaux orangés (cyclohexane). F = 104-105° (65, 32). Rdt = 53 %.

Analyse : $C_{10}H_8S_3$: Calc. % : C 53,53 H 3,59
Tr. : 53,42 3,51.

Vm - (Méthoxy-4 phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3. (Ar = p-CH_3O-C_6H_4, R = CH_3

Cristaux jaune orangé (alcool éthylique). F = 75° (30). Rdt = 30 %.

Analyse : $C_{11}H_{10}OS_3$: Calc. % : C 51,93 H 3,96
Tr. : 51,96 3,82.

Par cristallisation dans le cyclohexane, on obtient le même produit sous forme de cristaux rouge orangé foncant à 67°. L'analyse de cette seconde forme correspond également à la formule $C_{11}H_{10}OS_3$. Les spectres infra-rouge des deux variétés présentent de légères différences dans la position des bandes d'absorption. Ces deux variétés cristallines avaient déjà été signalées par L. LEGRAND et N. LOZAC'H (30).

Vn - Ethyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. (Ar = C_6H_5, R = éthyle).

Cristaux orangé clair (cyclohexane). F = 58° (29). Rdt = 74 %.

Analyse : $C_{11}H_{10}S_3$: Calc. % : C 55,42 H 4,23
Tr. : 55,49 4,22.

Vo - Phényl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3. (Ar = C_6H_5, R = propyle).

Cristaux rouge orangé (cyclohexane). F = 45°. Rdt = 67 %.

Analyse : $C_{12}H_{12}S_3$: Calc. % : C 57,10 H 4,79
Tr. : 56,99 4,83.

Vp - Isopropyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. (Ar = C_6H_5, R = isopropyle).

Cristaux orangé clair (cyclohexane). F = 107°. Rdt = 55 %.

Analyse : $C_{12}H_{12}S_3$: Calc. % : C 57.10 H 4,79
Tr. : 56,94 4,76.

Vq - Diphényl-4,5 dithiole-1,2 thione-3. (Ar = R = C_6H_5).

Aiguilles rouge orangé (acide acétique). F = 159° (40,65). Rdt = 45 %.

Analyse : $C_{15}H_{10}S_3$: Calc. % : C 62,89 H 3,52
Tr. : 62,76 3,37.

Vr - (Phényl-5 thiocéto-3 dithiole-1,2 yl-4) acétate d'éthyle.

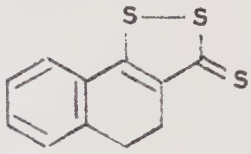
(Ar = C_6H_5, R = $CH_2CO_2C_2H_5$).

Cristaux orangés (alcool éthylique). F = 85°. Rdt = 32 %.

Analyse : $C_{13}H_{12}O_2S_3$: Calc. % : C 52,67 H 4,08
Tr. : 52.53 3,84.

Vs - Dihydro-4,5 naphto [1,2-c] dithiole-1,2 thione-3.

Cristaux rouges (cyclohexane). F = 89° (41). Rdt = 86 %.



Analyse : $C_{11}H_8S_3$: Calc. % : C 55,89 H 3,41
Tr. : 55,82 3,43.

On voit que dans les conditions expérimentales utilisées, la formation du cycle dithiolique n'est pas accompagnée d'une déshydrogénation du noyau dihydronaphtalénique.

Cette déshydrogénation a été signalée lorsqu'on traite le méthyl-1 dihydro-3,4 naphtalène par le soufre (32) ou la formyl-2 tétralone-1 par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore (28). On obtient dans les deux cas la naphto [1,2-c] dithiole-1,2 thione-3.

Naphto [1,2-c] dithiole-1,2 thione-3 par déshydrogénation de la dithiolethione

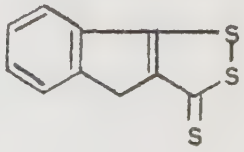
Vs par le soufre :

On porte un mélange de 2 g de soufre et de 2 g de dithiolethione à environ 240° pendant 10 à 15 minutes. Le résidu est repris par l'acétone dans laquelle le soufre est très peu soluble, et le produit de déshydrogénation est purifié par l'intermédiaire de son complexe avec le chlorure mercurique. Après traitement selon le mode opératoire habituel, on obtient un solide brun clair, qui est cristallisé dans l'acétone.

F = 170°.

Analyse : $C_{11}H_8S_3$: Calc. % : C 56,37 H 2,58
Tr. : 56,27 2,65.

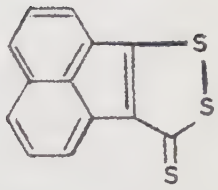
Vt - 4H-Indéno [1,2-c] dithiole-1,2 thione-3.



Cristaux ocres (benzène). F = 198°. Rdt = 7 %.

Analyse : $C_{10}H_6S_3$: Calc. % : C 54,01 H 2,72
Tr. : 54,26 2,69.

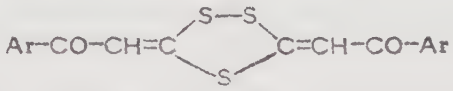
Vu - Acénaphto [1,2-c] dithiole-1,2 thione-3.



Cristaux violets (benzène). F = 204° (38). Rdt = 8 %.

Analyse : $C_{13}H_6S_3$: Calc. % : C 60,43 H 2,34
Tr. : 60,43 2,13.

VI - BIS(AROYLMETHYLENE)-3,5 TRITHIOLANNE-1,2,4 (Trithioozonides).



VIa - Bis(benzoylméthylène)-3,5 trithiolanne-1,2,4.

(Ar = C_6H_5).

En abandonnant à l'air la dimercapto-3,3 phényl-1 propène-2 one-1, elle devient partiellement insoluble dans la soude. Du résidu ainsi obtenu après plusieurs mois d'altération nous avons pu extraire par cristallisations dans le xylène le trithioozonide(VIa). La même oxydation a pu être réalisée beaucoup plus rapidement en oxydant la dimercaptopropénone, en solution alcoolique par barbottage d'air, ou en utilisant divers oxydants : iode, chlorure ferrique, persulfate de potassium ou d'ammonium (oxydation du sel de sodium en solution aqueuse), acide sulfurique concentré (oxydation de la dimercaptopropénone).

Toutes ces oxydations conduisent au même composé (avec des rendements de l'ordre de 50 %).

Aiguilles jaunes (xylène). F = 245-247°.

Analyse : $C_{18}H_{12}O_2S_3$: Calc. % : C 60,64 H 3,39
Tr. : 60,70 3,34.

En sulfurant VIa, par le pentasulfure de phosphore dans le xylène, nous avons obtenu la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (Va) avec un rendement de 96 % (calculé pour une mole de dithiolethione par mole de trithioozonide).

VIc - Bis(méthoxy-4 phényl)-2 oxo-2 éthylidène)-3,5 trithiolanne-1,2,4.

(Ar = p -CH_3O-C_6H_4).

Obtenu en oxydant par le persulfate de potassium une solution

aqueuse du sel de sodium de la dimercaptopropénone correspondante.

Aiguilles jaunes (xylène). F = 230°. Rdt = 56 %.

Analyse : $C_{20}H_{16}O_4S_3$: Calc. % : C 57,67 H 3,87
Tr. : 57,47 3,76.

En sulfurant ce composé, par le pentasulfure de phosphore dans le xylène, nous avons obtenu la (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 avec un rendement de 87 %.

VIe - Bis(bromo-4 phényl)-2 oxo-2 éthylidène-3,5 trithiolanne-1,2,4.(Ar= p -Br-C_6H_4).

Obtenu en oxydant à froid par l'acide sulfurique concentré la dimercaptopropénone correspondante. Le produit brut est précipité en versant la solution sulfurique sur de la glace.

Aiguilles jaunes (xylène). F = 298-300°. Rdt = 50 %.

Analyse : $C_{18}H_{10}Br_2O_2S_3$: Calc. % : C 42,03 H 1,96
Tr. : 41,74 1,84.

En traitant ce composé par le pentasulfure de phosphore dans le xylène, nous avons obtenu la (bromo-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 avec un rendement de 72 %.

VII - HYDROLYSE DES DIMERCAPTOPROPENONES

Hydrolyse de la dimercapto-3,3 méthyl-2 phényl-1 propène-2 one-1.

On prépare le sel de sodium de ce composé en condensant le sulfure de carbone et la propiophénone, selon le mode opératoire A décrit pour l'acétophénone. On acidifie, puis extrait à l'éther la dimercaptopropénone attendue. L'éther est évaporé. Le résidu initialement huileux laisse rapidement déposer des cristaux d'acide benzoique. Ils sont isolés puis lavés à l'éther de pétrole ; obtenus à ce stade avec un rendement de 72 % (F = 118°) ils restent faiblement colorés.

Un échantillon a été purifié par sublimation (F = 122°). Son spectre infra-rouge est identique à celui d'un échantillon authentique d'acide benzoique.

Une amide a été préparée selon (53). F = 126-128°.

Remarque.

En sulfurant immédiatement le résidu huileux obtenu ci-dessus,

après évaporation de l'éther, nous avons isolé la méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 avec un rendement de 11 %. (Rdt = 53 % à partir de la bis(méthylthio) propénone correspondante).

Hydrolyse de la dimercapto-3,3 (méthoxy-4 phényl)-1 méthyl-2 propène-2 one-1.

Le sel de sodium de cette dimercaptopropénone est obtenu en condensant le sulfure de carbone et la *p*-méthoxypropiophénone. L'hydrolyse dans les mêmes conditions conduit à l'acide anisique.

F = 182°. (Amide F = 166° ; préparée selon (53)).

Analyse : $C_8H_8O_3$	: Calc. %	: C	63,14	H 5,30
	Tr.	:	63,02	5,33.

* *
*

DEUXIEME PARTIE

CONDENSATION DU SULFURE DE CARBONE ET DES CETONES ALIPHATIQUES.

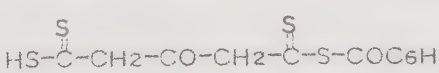
La seconde partie de cet exposé est consacrée à l'étude de la condensation du sulfure de carbone et de quelques cétones aliphatiques en présence d'amylate tertiaire de sodium. Ces cétones comportent des hydrogènes mobiles en α et en α' du carbonyle et la condensation du sulfure de carbone peut à priori conduire à deux alcénones isomères. On peut également envisager la réaction de deux molécules de sulfure de carbone sur une molécule de cétone.

Nous étudierons d'abord les réactions effectuées sur l'acétone. Nous exposerons ensuite les résultats obtenus avec d'autres cétones aliphatiques.

A - Condensation du sulfure de carbone et de l'acétone.

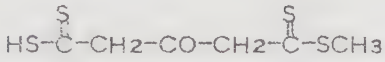
H. APITZSCH(2, 3, 4) a décrit une méthode de préparation des dimercapto-2,6 thio-1 pyranones-4 par condensation d'une cétone et de deux molécules de sulfure de carbone en présence de potasse, mais n'a pas pu réaliser cette réaction avec l'acétone.

E. WERTHEIM (66) a étudié la condensation du sulfure de carbone et de l'acétone en présence de sodium. La réaction dure plusieurs jours et conduit à un mélange complexe. Le seul produit de condensation isolé par WERTHEIM, après benzoylation, est un composé de formule brute $C_{12}H_{10}O_2S_4$ qu'il considère comme un dérivé d'un acide céto-tétrathioglutarique.

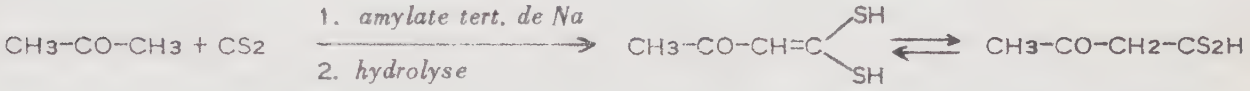


Par saponification de ce dernier, puis par méthylation, il obtient un composé cristallisé (F = 150-151°) de formule brute $C_6H_8OS_4$ qu'il considère

comme un céto-tétrathioglutarate acide de méthyle.

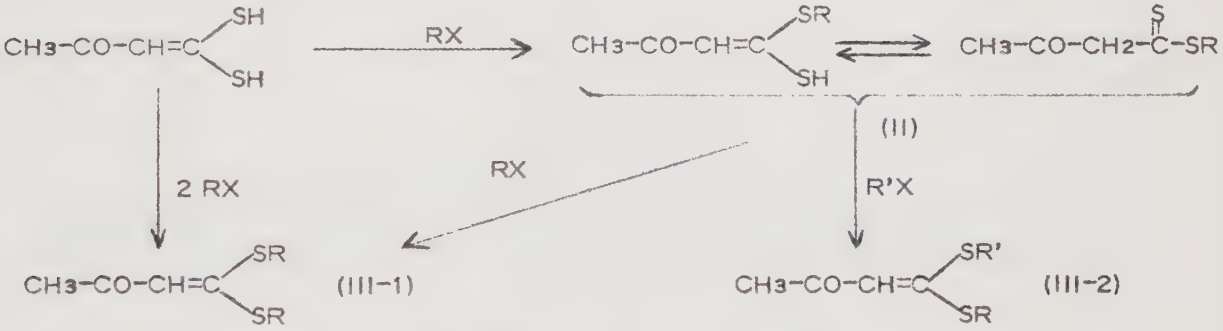


L'utilisation de l'amylate tertiaire de sodium permet de condenser facilement une molécule d'acétone et une molécule de sulfure de carbone pour obtenir la dimercapto-4,4 butène-3 one-2 (I) tautomère de l'acide acétylbithioacétique.

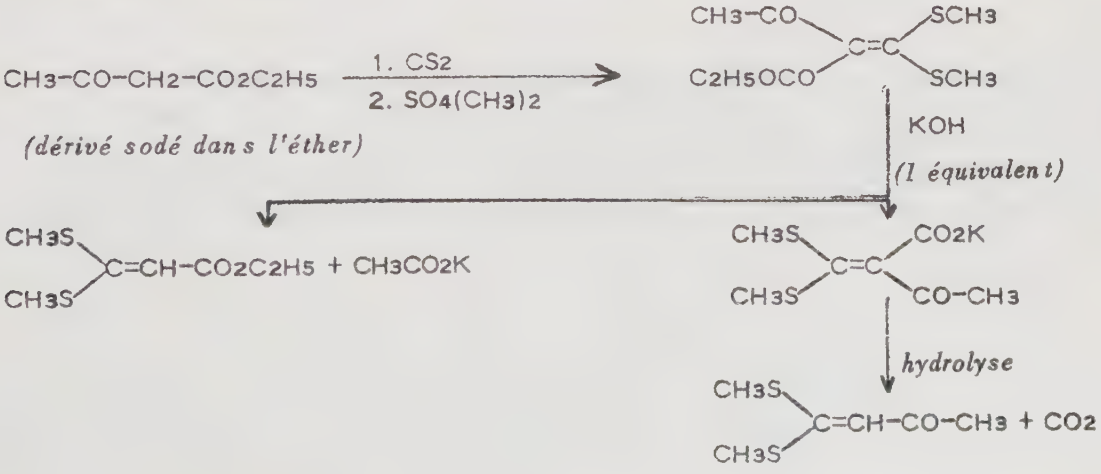


(I)

Cette dimercaptoalcénone peut être alkylée une fois sur le soufre pour donner un acétylbithioacétate d'alkyle(II). On peut répéter l'alkylation sur ce dernier pour obtenir des dérivés dialkylés symétriques (III-1) ou non symétriques (III-2). Les bis(alkylthio)-4,4 butène-3 ones-2 (III-1) peuvent être obtenues directement par alkylation du mélange brut de condensation, sans isoler le composé (I).



Le composé (III-11 : III-1, R = CH_3) a pu être préparé à partir de l'acétylacétate d'éthyle sodé, en utilisant les réactions suivantes décrites par PERTTU V. LAAKSO (27) :

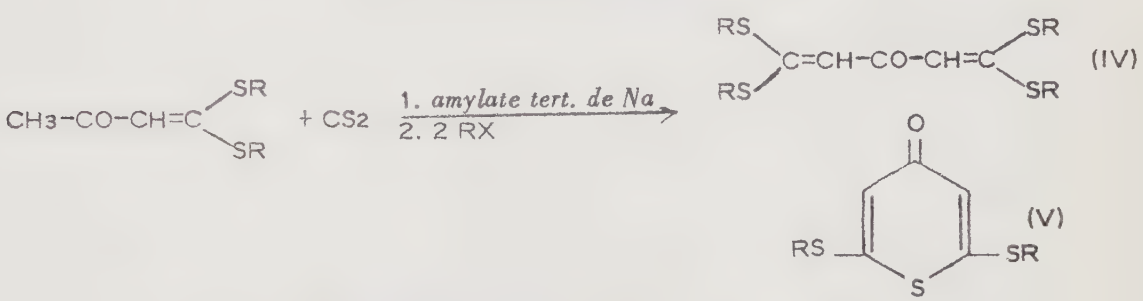


(III-11)

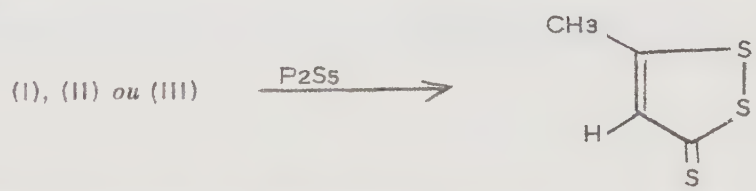
En réalisant la condensation de l'acétone et du sulfure de carbone par le sodium selon WERTHEIM (66) nous avons obtenu après méthylation le même composé (III-11). Le rendement, faible, est voisin de 1 %. Nous avons également isolé du mélange réactionnel un produit cristallisé fondant à 150°. L'analyse correspond à la formule brute $C_8H_8OS_4$ et l'étude de ce produit, qui est probablement le même que celui pour lequel WERTHEIM propose la formule $C_8H_8OS_4$, n'a pas été poursuivie.

Lorsqu'on fait réagir, en présence d'amylate tertiaire de sodium, une molécule d'acétone et deux molécules de sulfure de carbone, on ne condense qu'une seule de ces dernières. Par hydrolyse, on isole la dimercaptoalcénone (I), (Rdt = 70 %), par méthylation on obtient le dérivé (III-11).

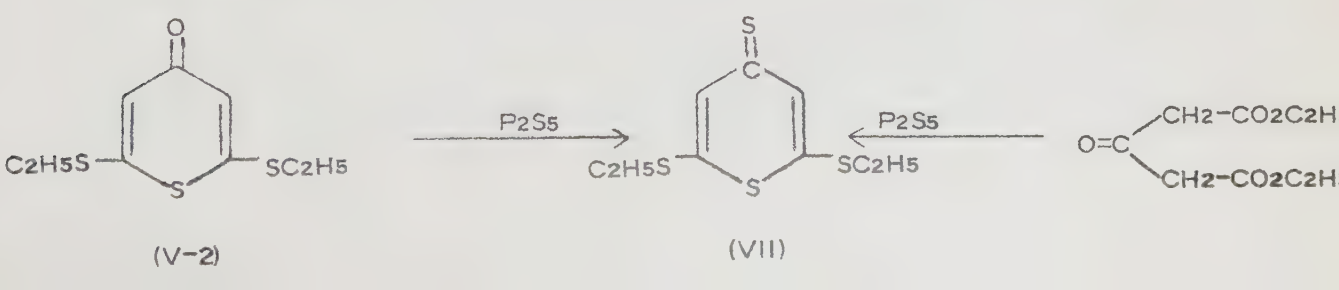
Par contre, il est possible de condenser une molécule de CS_2 sur les composés (III-1). Après alkylation on obtient une tétrakis (alkylthio) pentadiénone (IV) qui est le produit normal attendu, et qui est accompagnée d'une thio-1 pyrannone-4 (V) qui résulte d'une cyclisation.



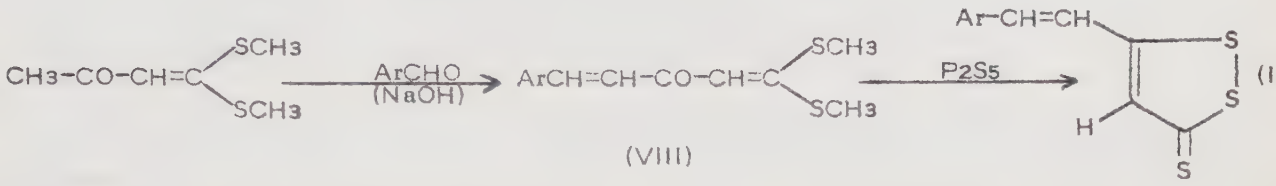
En traitant la dimercapto-4,4 butène-3 one-2 (I), ses dérivés monoalkylés (II) ou dialkylés (III) par le pentasulfure de phosphore dans le xylène à l'ébullition on obtient la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (VI) avec un bon rendement.



En sulfurant d'une manière analogue la thio-1 pyrannone-4 (V-2) (R = C_2H_5), nous avons obtenu la bis(éthylthio)-2,6 thio-1 pyrannethione-4 (VII). Ce dernier composé a été obtenu par A. PFISTER en traitant l'acétonedicarboxylate d'éthyle par le pentasulfure de phosphore. Cette dernière réaction détermine le squelette carboné de (VII) et par conséquent des composés (V).



La bis(méthylthio)-4,4 butène-3 one-2 (III-11) a été condensée en milieu alcalin sur quelques aldéhydes aromatiques. Les aryl bis(méthylthio) pentadiénones (VIII) obtenues, sont transformées par sulfuration en (aryl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thiones-3 (IX).



(VIII)

Ces dernières avaient été obtenues par H. QUINIOU et N. LOZAC'H (50) par condensation des aldéhydes aromatiques et de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

* *
*

PARTIE EXPERIMENTALE

DIMERCAPTO-4,4 BUTENE-3 ONE-2 (Acide acétylbithioacétique) (I).

(I)

On prépare selon le mode opératoire habituel (p. 9) une solution benzénique (2 N environ) contenant 1 mol.g d'amylate tertaire de sodium (88 g d'alcool amylique). Après l'avoir refroidie par un bain d'eau glacée on lui ajoute lentement et en agitant, un mélange de 1/2 mol.g (29 g) d'acétone et de 1/2 mol.g (38 g) de sulfure de carbone. Le mélange réactionnel se colore immédiatement en rouge et on observe la précipitation du sel de sodium de la dimercaptobuténone attendue. Après quelques heures de repos on reprend par l'eau qui dissout le dérivé sodé. La couche aqueuse est décantée, extraite à l'éther puis séparée. Par acidification à l'acide sulfurique dilué glacé on libère la dimercaptobuténone qui est extraite à l'éther. On sèche sur sulfate de sodium puis évapore le solvant. On isole ainsi une huile rouge

limpide. Le rendement en produit brut est quantitatif mais la dimercaptobuténone obtenue est peu stable ; abandonnée à l'air elle devient brune et visqueuse ; elle se décompose partiellement par distillation sous vide.

On l'emploie immédiatement et sans purification pour préparer la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3. On ne l'isole pas pour les autres réactions mais on utilise le sel de sodium plus stable soit en solution aqueuse soit dans la solution benzénique de préparation.

$Eb_{0,2}$ = 53-54°. Elle cristallise par refroidissement dans un mélange d'acétone et de neige carbonique. Les cristaux jaune clair obtenus fondent en dessous de 0°.

Analyse : $C_4H_6OS_2$: Calc. % : C 35,79 H 4,51
Tr. : 35,85 4,41.

La dimercapto-4,4 butène-3 one-2 a des propriétés acides marquées et peut être dosée à la soude. Nous avons déterminé sa masse moléculaire en solution hydroalcoolique (eau 50 % - alcool éthylique 50 %) en suivant la neutralisation au pH mètre. On n'observe de façon nette que la première neutralisation correspondant à la formation de l'ion $CH_3-CO-CH_2-C\lesssim^{S}_{S}$. Le pH de demi-neutralisation est égal à 2,95.

Masse moléculaire : Calc. : 134
Tr. : 132.

Remarque - Le même composé a été obtenu au cours d'essais de condensation de 2 molécules de sulfure de carbone par molécule d'acétone en présence de 4 molécules d'amylate tertaire de sodium dans le benzène.

Rdt = 70 %.

ALKYLTHIO-4 MERCAPTO-4 BUTENE-3 ONES-2 (Oxo-3 butanebithioates d'alkyle) (II).

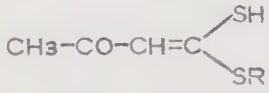
Ces composés sont obtenus par action d'un halogénure ou d'un sulfate d'alkyle (un équivalent) sur le sel de sodium de la dimercapto-4,4 butène-3 one-2, préparé comme ci-dessus. L'addition du réactif d'alkylation se fait lentement à 0° et sous agitation. On maintient cette dernière pendant trois ou quatre heures après la fin de l'addition, en laissant le mélange revenir à la température du laboratoire (20° environ).

On reprend alors par l'eau ; le dérivé monoalkylé (II) passe en couche aqueuse sodique tandis que la couche benzénique contient le dérivé dialkylé (III-1) qui s'est formé au cours de l'opération. La phase aqueuse est séparée, extraite à l'éther, puis acidifiée avec de l'acide sulfurique dilué glacé. La mercaptobuténone libérée est reprise en solution dans l'éther. Après lavage à l'eau et séchage sommaire sur sulfate de sodium, l'éther est évaporé et le résidu distillé sous vide.

Ces composés présentent des propriétés acides et on peut les doser par une base. Nous avons déterminé leur masse moléculaire en solution hydro-alcoolique (eau 50 % - alcool éthylique 50 %) en suivant au pH mètre leur neutralisation par la soude. Nous indiquons le pH de demi-neutralisation qui est égal au pKa en négligeant les corrections de coefficients d'activité.

Composés obtenus.

Ce sont des liquides de couleur jaune à orangé clair.



(II)

	R	Eb	Rdt en II	Rdt en III-1
II_1	CH_3	50°/0,11	64 %	16 %
II_2	C_2H_5	63°/0,2	42 %	14 %
II_3	$CH_2-C_6H_5$	128°/0,1	21 %	17 %

Résultats analytiques

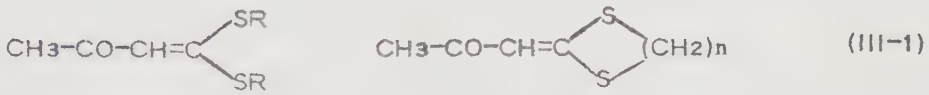
	Masse Moléculaire		pKa	Analyse			
	Calculée	Trouvée					
II_1	148,2	153	6,7	$C_5H_8OS_2$	Calc. % :	C 40,51	H 5,44
					Tr. :	40,32	5,47.
II_2	162,3	165	6,85	$C_6H_{10}OS_2$	Calc. % :	C 44,41	H 6,21
					Tr. :	44,40	6,13.
II_3	224,3	239	7,2	$C_{11}H_{12}OS_2$	Calc. % :	C 58,89	H 5,39
					Tr. :	59,01	5,40.

BIS(ALKYLTHIO)-4,4 BUTENE-3 ONES-2 (III-1).

Ils sont préparés comme les composés (II) par action d'un halogénure ou d'un sulfate d'alkyle sur le sel de sodium de la dimercapto-4,4 butène-3 one-2, mais en utilisant 2 moles d'halogénure d'alkyle RX (ou 1 mole de dérivé dibromé $Br(CH_2)nBr$) par mole d'acétone au départ.

On les purifie aisément par distillation sous vide ou par filtration sur alumine dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

Composés obtenus.



(III-1)

	R ou n	F ou Eb	Rdt	Analyse			
III-11	CH_3	67°(EP)	74 %	$C_6H_{10}OS_2$	Calc. % :	C 44,41	H 6,21
					Tr. :	44,59	6,39.
III-12	C_2H_5	62°(EP)	40 %	$C_8H_{14}OS_2$	Calc. % :	C 50,48	H 7,41
					Tr. :	50,44	7,32.
III-13	$C_6H_5CH_2$	118°(E)	17 %*	$C_{18}H_{18}OS_2$	Calc. % :	C 68,75	H 5,77
					Tr. :	68,90	5,76.
III-14	$CH_2=CH-CH_2$	$Eb_{0,5}$=97°	43 %	$C_{10}H_{14}OS_2$	Calc. % :	C 56,03	H 6,58
					Tr. :	55,85	6,59.
III-15	2	74-75°(EP+B)	37 %	$C_8H_8OS_2$	Calc. % :	C 44,97	H 5,03
					Tr. :	45,16	4,89.
III-16	3	36°(EP)	15 %	$C_7H_{10}OS_2$	Calc. % :	C 48,24	H 5,78
					Tr. :	48,21	5,63.

* au cours de la préparation de II_3.

Solvants de cristallisation. B : benzène - E : éther - EP : éther de pétrole.

On a en général procédé à une première cristallisation dans l'alcool éthylique en présence de noir animal.

Remarques -

1°) La semicarbazone de (III-11) a été préparée selon (54).

Cristaux blancs jaunissant à l'air. F = 195-197° (Alcool éthylique).

Analyse : $C_7H_{13}OS_2N_3$	: Calc. % :	C 38,33	H 5,97	N 19,16
	Tr. :	38,35	5,70	19,33.

2°) La masse moléculaire de (III-11) a été déterminée par cryoscopie dans le benzène.

Calculée : 162,3 Trouvée : 160.

3°) Les composés (III-11) et (III-12) ont également été préparés par alkylation de (II_1) et de (II_2).

4°) Nous avons reproduit l'expérience de condensation du sulfure de carbone et de l'acétone en présence de sodium décrite par E. WERTHEIM (66). On fait réagir pendant une semaine un mélange de 130 g d'acétone et de 130 g de sulfure de carbone sur 13 g de sodium en poudre. Le mélange réactionnel est agité de temps en temps au vibreur. Après addition d'éther, on sépare les sels de sodium qui précipitent. Ces derniers sont repris par 100 cm^3 d'alcool méthylique puis traités par 50 g d'iodure de méthyle. Les constituants neutres sont séparés par extraction à l'éther, puis distillés sous vide. On obtient essentiellement du trithiocarbonate de méthyle (12 g) accompagné d'une petite quantité (0,7 g) d'un composé distillant à 144-145°/12 mm et qui cristallise immédiatement. F = 66-67° (alcool éthylique). On l'identifie à (III-11) par comparaison des spectres infra-rouge .

La solution éthérée recueillie à partir du mélange réactionnel initial par filtration des sels de sodium est traitée, à son tour, par de l'iodure de méthyle. En séparant les constituants neutres, on obtient avec un rendement faible un composé brun-rouge fondant à 150° après cristallisation dans l'alcool éthylique et dont l'analyse concorde avec la formule $C_6H_8OS_4$. E. WERTHEIM a obtenu de son côté un composé ayant le même point de fusion, mais lui attribue la formule $C_6H_8OS_4$.

Analyse : $C_6H_8OS_4$	: Calc. %	: C 32,14	H 3,57	S 57,15
$C_6H_8OS_4$	: Calc. %	: C 32,40	H 2,72	S 57,68
	Tr.	: 32,53	2,70	58,28.

5°) Préparation de (III-11) d'après PERTTU V. LAAKSO (27).

Nous avons préparé le [bis(méthylthio) méthylène]-2 oxo-3 butanoate d'éthyle par condensation dans l'éther, du sulfure de carbone et de l'acétylacétate d'éthyle sodé, suivie de méthylation par le sulfate de méthyle.

Liquide jaune orangé. $Eb_{0,15} = 105°$. Rdt = 25 %.

Analyse : $C_9H_{14}O_3S_2$	: Calc. %	: C 46,13	H 6,02
	Tr.	: 46,29	6,02.

Ce composé est ensuite traité à froid par agitation en présence d'une solution diluée de potasse. Par extraction à l'éther des fractions neutres on isole le bis(méthylthio)-3,3 propène-2 oate d'éthyle.

Cristaux blancs. F = 52-54° (éther de pétrole).

Analyse : $C_7H_{12}O_2S_2$: Calc. % : C 43,72 H 6,29
Tr. : 43,97 6,15.

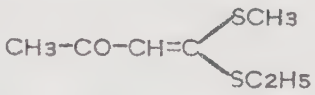
Par acidification de la phase aqueuse alcaline, on libère l'acide [bis(méthylthio) méthylène]-2 oxo-3 butanoique, qui se décarboxyle aisément en conduisant à (III-11), identifié par son spectre infra-rouge.

La sulfuration du [bis(méthylthio) méthylène]-2 oxo-3 butanoate d'éthyle par le pentasulfure de phosphore dans le xylène conduit au (méthyl-5 thiocéto-3 dithiole-1,2 yl-4)carboxylate d'éthyle. Cette dithiolethione a été isolée par l'intermédiaire de son complexe mercurique et purifiée par distillation.

Cristaux orangés. F = 64-65°. $Eb_{0,2}$ = 136-138°. Rdt = 24 %.

Analyse : $C_7H_8O_2S_3$: Calc. % : C 38,16 H 3,66
Tr. : 38,18 3,55.

ETHYLTHIO-4 METHYLTHIO-4 BUTENE-3 ONE-2 (III-2).



Ce composé a été préparé par action du sulfate d'éthyle sur le sel de sodium de II$_1$ en solution aqueuse.

Cristaux blancs (éther de pétrole). F = 58°. Rdt = 40 %.

Dépression importante du point de fusion par mélange avec des cristaux de (III-11) ou de (III-12).

Analyse : $C_7H_{12}OS_2$: Calc. % : C 47,69 H 6,86
Tr. : 47,69 6,84.

TETRAKIS(ALKYLTHIO)-1,1,5,5, PENTADIENE-1,4 ONES-3 (IV) et

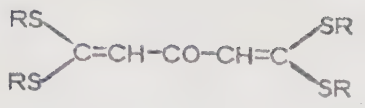
BIS(ALKYLTHIO)-3,5 THIO-1 PYRANNONES-4 (V).

On condense le sulfure de carbone et un dérivé dialkylé (III-1), puis on alkyle le sel de sodium obtenu selon le mode opératoire décrit pour la préparation des composés (III-1). Le mélange isolé par le procédé habituel est chromatographié sur alumine pour séparer (IV) et (V).

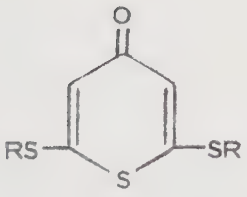
La pentadiénone (IV) est recueillie en tête, c'est un composé jaune.

La thiopyrannone (V), incolore, passe dans les fractions de queue.

Composés obtenus.



(IV)



(V)

Tétrakis(méthylthio)-1,1,5,5, pentadiène-1,4 one-3 (IV-1) (R = CH_3), et bis(méthylthio)-2,6 thio-1 pyrannone-4 (V-1) (R = CH_3).

Cette préparation a été effectuée plusieurs fois. Nous avons constaté que les rendements respectifs en (IV-1) et (V-1) dépendent des conditions opératoires. Ces deux composés sont obtenus en quantités à peu près égales en procédant de la manière suivante.

On ajoute une solution benzénique de 7,6 g de sulfure de carbone et de 14,7 g de (III-11) à une solution benzénique 2N environ de 0,19 mol.g d'amylate tertiaire de sodium. Le mélange réactionnel est agité pendant l'addition (1/2 heure, à 0°) puis pendant une heure et demie à la température du laboratoire. On lui ajoute ensuite en une heure et à 0°, 28 g d'iodure de méthyle. L'agitation est maintenue pendant trois heures à la température du laboratoire. Après douze heures de repos, on sépare les constituants neutres. Le résidu ainsi obtenu pèse 7 g (F = 112-115°). Par chromatographie sur alumine (200 g environ) dans le benzène, on obtient en tête de chromatographie 2 g de (IV-1) fondant à 135°, en queue 2 g de (V-1) fondant à 131°. La fraction médiane (2 g environ) est un mélange fondant à 112-115°.

(IV-1) Cristaux jaunes. F = 135° (benzène puis alcool).

Analyse : $C_9H_{14}OS_4$	: Calc. %	: C 40,56	H 5,30	
	Tr.	: 40,44	5,09.	

(V-1) Cristaux blancs. F = 131° (benzène puis alcool).

Analyse : $C_7H_8OS_3$	: Calc. %	: C 41,14	H 3,95	S 47,08
	Tr.	: 41,26	3,92	46,96.

Remarques -

1°) On favorise la formation de (IV-1) en réduisant la durée de la réaction avant la méthylation. On peut en particulier verser lentement la solution d'amylate dans un mélange de sulfure de carbone, d'iodure de méthyle et de (III-1).

2°) En réalisant la condensation comme ci-dessus, puis en reprenant le mélange réactionnel par l'eau au lieu de le méthyler, on isole dans la phase aqueuse le sel de sodium de la mercapto-2 méthylthio-6 thio-1 pyrannone-4. Elle est libérée par acidification, reprise par l'éther puis cristallisée dans

l'alcool méthylique. Ce composé s'altère rapidement à l'air.

Cristaux jaunes. F = 148-150° (alcool méthylique).

Analyse : $C_8H_6OS_3$: Calc. % : C 37,87 H 3,18
Tr. : 37,95 3,16.

Masse moléculaire par acidimétrie (Solution hydroalcoolique) :

Calculée : 190
Trouvée : 197.

pH de demi-neutralisation : 3,6.

Par méthylation (sulfate de méthyle) on obtient (V-1) identifié par son point de fusion et son spectre infra-rouge.

Tétrakis(éthylthio)-1,1,5,5 pentadiène-1,4 one-3 (IV-2) (R = C_2H_5) et

bis(éthylthio)-2,6 thio-1 pyranone-4 (V-2) (R = C_2H_5).

Ces composés sont obtenus par condensation de (III-12) et du sulfure de carbone, suivie d'éthylation par l'iodure d'éthyle. Ils sont séparés par chromatographie sur alumine.

(IV-2) Cristaux jaunes (alcool éthylique). F = 109-110°.

Analyse : $C_{13}H_{22}OS_4$: Calc. % : C 48,40 H 6,87
Tr. : 48,53 6,59.

(V-2) Cristaux blancs (alcool éthylique). F = 66-67°.

Analyse : $C_9H_{12}OS_3$: Calc. % : C 46,51 H 5,20
Tr. : 46,51 5,17.

METHYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3 (VI).

Cette dithiolethione est obtenue en traitant, par le pentasulfure de phosphore, la dimercapto-4,4 butène-3 one-2 brute obtenue à partir de 15 g d'acétone. La réaction de sulfuration est conduite comme pour la préparation de la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (p. 19). On obtient 26,6 g de méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 brute. Après purification par filtration sur alumine (éluant benzène-éther de pétrole), on recueille 18,5 g de cristaux jaune orangé fondant à 33° (37, 67). Rdt = 48 %.

Analyse : $C_4H_4S_3$: Calc. % : C 32,40 H 2,72
Tr. : 32,10 2,89.

Cette dithiolethione a également été obtenue par sulfuration de II_1 et III-11.

Remarque -

La purification de cette dithiolethione par l'intermédiaire de son complexe avec le chlorure mercurique est délicate. La décomposition de ce complexe par le sulfure de sodium doit être conduite rapidement sur de petites quantités pour éviter une altération de la dithiolethione par le milieu alcalin. La décomposition du complexe mercurique en milieu neutre par l'iodure de potassium conduit à des rendements inférieurs à ceux que donne la purification par chromatographie.

BIS(ETHYLTHIO)-2,6 THIO-1 PYRANNETHIONE-4 (VII).

Ce composé est obtenu en sulfurant la bis(éthylthio)-2,6 thio-1 pyrannone-4 (V-2) par le pentasulfure de phosphore dans le xylène. Il est isolé par l'intermédiaire de son complexe mercurique.

Aiguilles rouges (alcool éthylique). F = 93°. Rdt = 4 %.

Analyse : $C_9H_{12}S_4$: Calc. % : C 43,51 H 4,87
Tr. : 43,75 4,81.

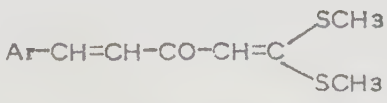
On n'observe pas de dépression du point de fusion quand on mélange ce produit avec un échantillon provenant de l'action du pentasulfure de phosphore sur l'acétonedicarboxylate d'éthyle (49). Les spectres infra-rouge des 2 composés sont identiques.

ARYL-5 BIS(METHYLTHIO)-1,1 PENTADIENE-1,4 ONES-3 (VIII).

Mode opératoire.

On dissout 0,1 mol.g de bis(méthylthio)-4,4 butène-3 one-2 (III-11) dans 60 cm^3 d'alcool éthylique. Après avoir refroidi ce mélange par un bain d'eau glacée, on lui ajoute 5 g de soude en solution hydroalcoolique, puis goutte à goutte un léger excès d'aldéhyde aromatique Ar-CHO (0,11 mole). L'addition terminée on maintient l'agitation à la température du laboratoire, 3 à 4 heures. On filtre le précipité formé, puis le cristallise dans l'alcool éthylique. Par addition d'eau dans les eaux mères, on peut encore récupérer une petite quantité de pentadiénone (VIII).

Composés obtenus.



(VIII)

Bis(méthylthio)-1,1 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3. (VIII-1 Ar = C_6H_5).

Préparée par condensation de (III-11) et d'aldéhyde benzoïque.

Cristaux jaunes (alcool éthylique). F = 87°. Rdt = 75 %.

Analyse : $C_{13}H_{14}OS_2$: Calc. % : C 62,36 H 5,64
Tr. : 62,44 5,60.

(Méthoxy-4 phényl)-5 bis(méthylthio)-1,1 pentadiène-1,4 one-3.

(VIII-2, Ar = p-CH_3O-C_6H_4).

Obtenue par condensation de (III-11) et d'aldéhyde anisique.

Cristaux jaunes (alcool éthylique). F = 105°. Rdt = 85 %.

Analyse : $C_{14}H_{16}O_2S_2$: Calc. % : C 59,96 H 5,75
Tr. : 59,80 5,54.

(Furyl-2' : 2 vinyl)-5 bis(méthylthio)-1,1 pentadiène-1,4 one-3).

(VIII-3, Ar = furyle-2).

Préparée par condensation du furfural et de (III-11).

Cristaux jaunes (alcool éthylique). F = 71°. Rdt = 90 %.

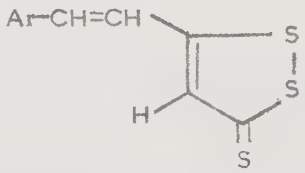
Analyse : $C_{11}H_{12}O_2S_2$: Calc. % : C 54,97 H 5,03
Tr. : 55,01 4,83.

[ARYL-2 VINYL]-5 DITHIOLE-1,2 THIONES-3.

Mode opératoire.

On traite les aryl-5 bis(méthylthio)-1,1 pentadiène-1,4 ones-3 précédentes par le pentasulfure de phosphore dans le xylène, selon le mode opératoire habituel (p. 24). La dithiolethione est isolée par l'intermédiaire de son complexe avec le chlorure mercurique et purifiée par chromatographie sur alumine neutre.

Composés obtenus.



(IX)

Les trois dithiolethiones décrites ont été préparées par H. QUINIOU et N. LOZAC'H (50) par condensation des aldéhydes aromatiques correspondants et de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3. Les spectres infra-rouge des composés obtenus par les deux méthodes sont identiques.

Styryl-5 dithiole-1,2 thione-3.(IX-1 Ar = C_6H_5).

Obtenue par sulfuration de la bis(méthylthio)-1,1 phényl-5

pentadiène-1,4 one-3 (VIII-1).

Cristaux rouge brun (alcool éthylique). F = 121°. Rdt = 23 %.

Analyse : $C_{11}H_8S_3$: Calc. % : C 55,89 H 3,41
Tr. : 55,70 3,49.

[(Méthoxy-4 phényl)-2 vinyl]-5 dithiole-1,2 thione-3.

(IX-2 Ar = p $-CH_3O-C_6H_4$).

Préparée par sulfuration de la [méthoxy-4 phényl-5] bis(méthylthio)-1,1 pentadiène-1,4 one-3 (VIII-2).

Cristaux orangés (alcool éthylique). F = 135°. Rdt = 9 %.

Analyse : $C_{12}O_{10}OS_3$: Calc. % : C 54,10 H 3,78
Tr. : 54,10 3,69.

(Furyl-2' : 2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (IX-3 Ar = furyle-2).

Obtenue par sulfuration de la (furyl-2' : 2 vinyl)-5 bis(méthylthio)-1,1 pentadiène-1,4 one-3.

Cristaux bruns (benzène). F = 141°. Rdt = 20 %.

Analyse : $C_9H_8OS_3$: Calc. % : C 47,76 H 2,67
Tr. : 47,89 2,60.

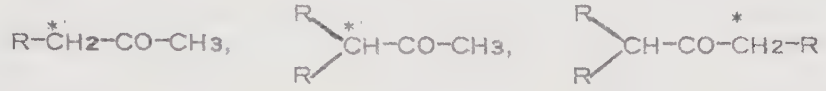
* *
*

B - Condensation du sulfure de carbone et des cétones aliphatiques.

Dans cette seconde partie nous exposons les résultats obtenus en condensant le sulfure de carbone et un certain nombre de cétones aliphatiques en présence d'amylate tertiaire de sodium.

L'addition d'une molécule de sulfure de carbone a été observée dans tous les cas. Les composés ainsi obtenus, stables sous forme de dérivé sodé, sont généralement facilement hydrolysables en milieu acide, comme dans le cas des alkyl-arylcétones, et selon un processus identique. C'est pourquoi nous avons préparé directement leurs dérivés méthylés sur le soufre.

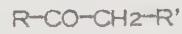
Quand la question s'est posée, c'est à dire en dehors du cas de la pinacolone et des cétones symétriques, nous avons constaté que l'orientation de l'addition a toujours été celle qui est observée au cours des réactions de monoalkylation des mêmes cétones (15), soit sur le carbone indiqué dans les divers cas envisagés ci-dessous :



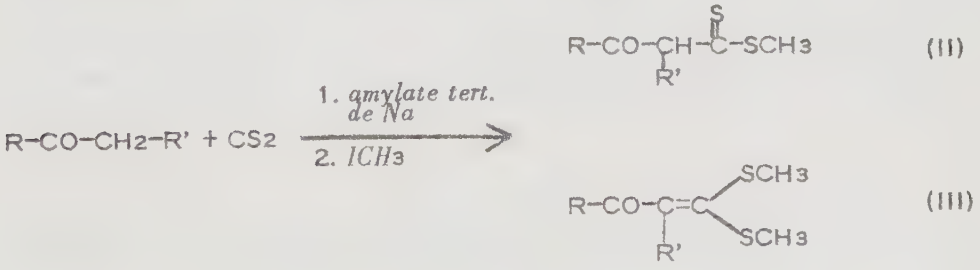
La détermination de la position du carbone sur lequel s'effectue la condensation résulte, ainsi que nous le montrerons, de la structure des dithiolethiones obtenues par sulfuration, et de l'étude des spectres infrarouge .

Pour toutes les cétones dissymétriques étudiées, le degré de substitution des positions α et α' est différent. Dans ces conditions les règles d'orientation précédentes semblent strictement observées et nous n'avons pas isolé d'isomères, ni par distillation, ni par chromatographie. Le rendement de la réaction en produit brut est généralement bon, et le point de fusion de ce dernier, lorsqu'il est cristallisé n'est inférieur que de quelques degrés à celui du produit purifié.

A l'exception de la méthyl-3 butanone et de la diméthyl-2,4 pentanone-3, pour lesquelles l'addition du sulfure de carbone se fait sur un carbone tertiaire, nous écrirons les cétones considérées sous la forme :

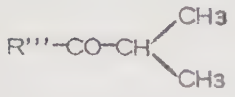


mettant en évidence le méthylène entrant en jeu au cours de la réaction d'addition d'une première molécule de sulfure de carbone. La méthylation directe du dérivé sodé obtenu peut conduire au dérivé monométhylé (II) lorsqu'on utilise un équivalent d'iodure de méthyle ; nous l'avons vérifié dans un cas. L'emploi de deux équivalents conduit régulièrement au dérivé diméthylé (III).



Dans deux cas, nous avons vérifié que le carbonyle du composé (III) pouvait être mis en évidence par la formation d'une semi-carbazone.

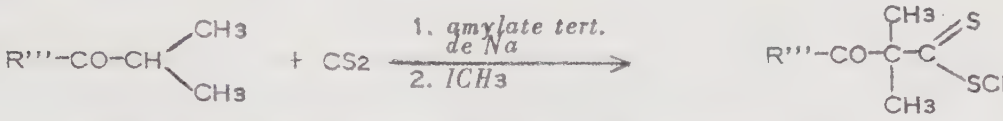
Quant aux cétones pour lesquelles l'addition a lieu sur un carbone tertiaire on peut les écrire:



méthyl-3 butanone — R''' = méthyle

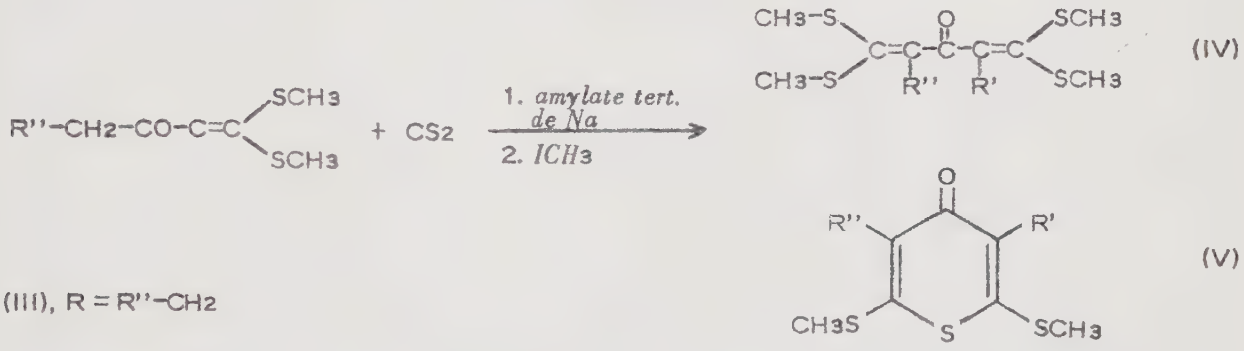
diméthyl-2,4 pentanone-3 — R''' = isopropyle

Par condensation du sulfure de carbone, puis méthylation, elles conduisent au bithioester (II).



(II)

Dans quelques cas, nous avons étudié l'addition d'une seconde molécule de sulfure de carbone sur un dérivé diméthylé du type (III). Comme pour l'acétone, nous obtenons après méthylation, 2 composés différents : la tétrakis(méthylthio) pentadiénone (IV), et la thiopyrannone (V) résultant d'une cyclisation intramoléculaire.

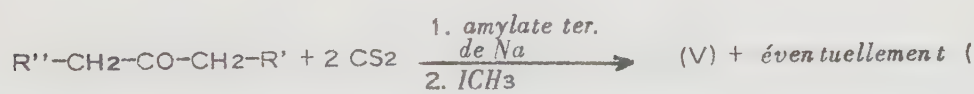


(IV)

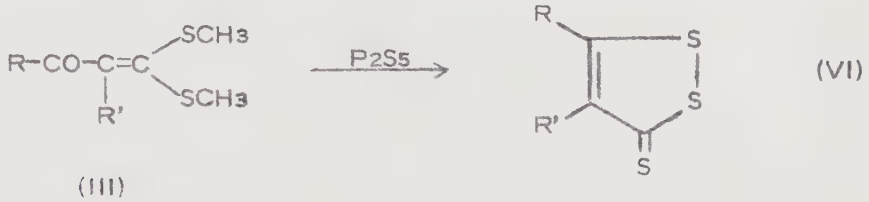
(V)

(III), R = R''-CH2

H. APITZSCH (2, 3, 4) a décrit la préparation des dimercapto-2,6 thio-1 pyrannones-4 par condensation du sulfure de carbone et des cétones en présence de potasse. Par méthylation, il obtient des dérivés du type (V). Nous avons reproduit ses expériences en utilisant l'amylate tertiaire de sodium comme agent de condensation. Par méthylation directe du mélange obtenu en condensant 2 molécules de sulfure de carbone sur une molécule de cétone en présence de 4 molécules d'amylate tertiaire de sodium, nous avons obtenu la thiopyrannone (V) éventuellement accompagnée de la dimercaptoalcénone (III), mais à l'exclusion de (IV).



La sulfuration des composés (III), par le pentasulfure de phosphore dans le xylène, conduit aux dithiolethiones correspondantes (VI), obtenues avec un bon rendement, et qui le plus souvent sont déjà connues.



(III) (VI)

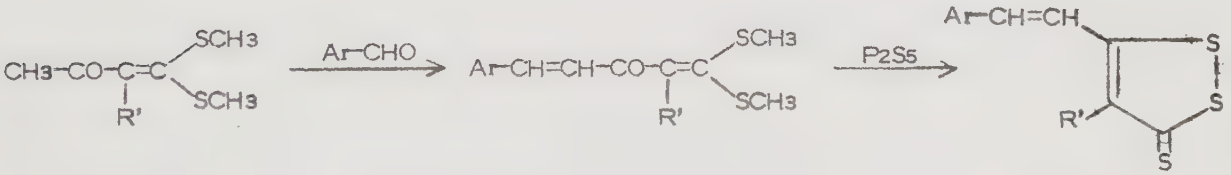
Leur obtention suffit lorsque c'est nécessaire et sauf dans un cas à établir la structure du produit de départ (III).

Nous avons étudié l'action du pentasulfure de phosphore sur un composé du type (IV). La structure du dérivé obtenu, sera discutée au chapitre suivant.

On peut enfin remplacer le carbonyle des thiopyrannones (V) par un thiocarbonyle et passer aux thiopyrannethiones (VII).

(V) (VII)

Sur certains composés du type (III) (R = CH_3), nous avons étudié la condensation des aldéhydes aromatiques ArCHO et la sulfuration, par le pentasulfure de phosphore, des dérivés de condensation obtenus.



(III), R=CH3 (VIII) (IX)

Nous avons ainsi obtenu des alkyl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thiones-3 (IX) dont la plupart avaient été préparées par H. QUINIOU et N. LOZAC'H (50) par condensation des aldéhydes aromatiques sur les alkyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3.

Nous décrivons dans la partie expérimentale les réactions effectuées sur 13 cétones. Chacune est repérée par une lettre minuscule que l'on retrouve dans la désignation des divers composés qui en dérivent.

* *
*

PARTIE EXPERIMENTALE

CETONES DE DEPART.

Les 13 cétones suivantes ont été étudiées.

a : butanone
b : pentanone-2
c : pentanone-3
d : méthyl-3 butanone-2
e : hexanone-2
f : diméthyl-3,3 butanone-2
g : méthyl-4 pentanone-2
h : méthyl-2 pentanone-3
i : heptanone-2
j : heptanone-4
k : diméthyl-2,4 pentanone-3
l : phényl-1 propanone-2
m : diphényl-1,3 propanone-2.

Nous avons généralement utilisé des produits commerciaux sauf pour les cétones suivantes :

d : méthyl-3 butanone-2, préparée d'après (68).

f : diméthyl-3,3 butanone-2, préparée d'après (18).

h : méthyl-2 pentanone-3, obtenue par monométhylation de la pentanone-3 par l'iodure de méthyle en présence d'amylate tertiaire de sodium. Elle a été isolée par distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante et sa pureté a été vérifiée par chromatographie en phase vapeur.

Ses caractéristiques : Eb = 113,7°, $n_D^{20} = 1,400$, sont conformes à celles de la littérature.

BITHIOESTERS β-CETONIQUES.

Méthyl-2 oxo-3 butanebithioate de méthyle (IIa).

Ce composé est obtenu en alkylant, par une molécule d'iodure de méthyle, le sel de sodium correspondant. Ce dernier est préparé par addition d'une molécule de sulfure de carbone sur une molécule de butanone, en présence de 2 molécules d'amylate tertiaire de sodium en solution benzénique. On reprend par l'eau ; le composé attendu (IIa) passe en solution aqueuse sodique cependant que la solution benzénique renferme le dérivé dialkylé (IIIa) qui s'est formé au cours de la méthylation. La solution aqueuse est acidifiée par l'acide sulfurique dilué ; l'ester libéré est extrait à l'éther. On sèche sur sulfate de sodium puis évapore le solvant. Le résidu est distillé sous vide.

Liquide jaune orangé. $Eb_{0,1} = 67°$. Rdt = 38 %.

Analyse : $C_6H_{10}OS_2$	: Calc. %	: C	44,41	H 6,21
	Tr.	:	44,88	6,10.

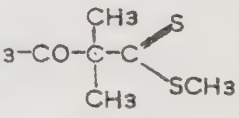
Il se comporte comme un acide faible et sa masse moléculaire a pu être déterminée par acidimétrie en solution hydroalcoolique.

Masse moléculaire	: Calc.	: 162,3
	Tr.	: 161,5.

pH de demi-neutralisation = 9,5.

Les propriétés acides de ce composé permettent de le considérer comme une mercapto-4 méthyl-3 méthylthio-4 butène-3 one-2 forme tautomère de l'ester.

Par évaporation de la phase benzénique on peut isoler le dérivé diméthylé (IIIa).

Diméthyl-2,2 oxo-3 butanebithioate de méthyle (IId). 

Ce composé est obtenu par addition d'une molécule de sulfure de carbone sur une molécule de méthylisopropylcétone (d), en présence de 2 molécules d'amylate tertiaire de sodium, puis méthylation par 2 molécules d'iodure de méthyle.

On a utilisé volontairement des proportions d'amylate et d'iodure de méthyle correspondant à l'addition éventuelle du sulfure de carbone sur le méthyle en α du carbonyle.

L'analyse du produit obtenu correspond à un dérivé monométhylé.

Le spectre infra-rouge confirme que le carbonyle n'est pas conjugué d'une double liaison.

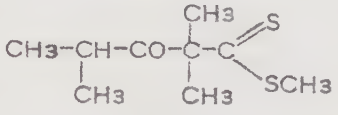
Le composé obtenu n'est pas soluble dans la soude et ne peut être diméthylé.

Ces résultats montrent que l'addition de CS_2 a lieu sur le carbone tertiaire.

Liquide jaune orangé clair. $Eb_{0,6} = 48°$. Rdt = 73 %.

Analyse : $C_7H_{12}OS_2$: Calc. % : C 47,69 H 6,86
Tr. : 47,61 6,83.

Triméthyl-2,2,4 oxo-3 pentanebithioate de méthyle (IIk).



Ce composé est obtenu par addition d'une molécule de sulfure de carbone sur une molécule de diisopropylcétone en présence d'une molécule d'amylate tertiaire de sodium puis méthylation par une molécule d'iodure de méthyle.

Le produit obtenu ne présente pas de propriétés acides.

Liquide orangé clair. $Eb_{0,1} = 65°$. Rdt = 73 %.

Analyse : $C_9H_{16}OS_2$: Calc. % : C 52,89 H 7,89
Tr. : 52,63 7,65.

BIS(METHYLTHIO) ALCENONES (III).

Mode opératoire.

On ajoute à 0° et sous agitation, un mélange de 0,1 mol.g de cétone et de 0,1 mol.g de sulfure de carbone en solution dans le benzène, à 0,2 mol.g d'amylate tertiaire de sodium en solution benzénique (environ 2N).

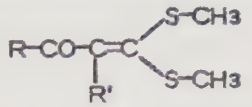
Après 2 heures de repos on méthyle par 0,2 mol.g d'iodure de méthyle (addition en 1 heure à 0° puis maintien de l'agitation 3 heures à 20°). On reprend par l'eau, lave la solution benzénique par une solution diluée de soude, puis à l'eau salée. On évapore le benzène ; le résidu est soit distillé sous vide poussé, soit cristallisé dans un solvant approprié. On le chromatographie éventuellement sur alumine.

Composés obtenus.

Leurs caractéristiques sont réunies dans le tableau I. (p. 50 et 51).

TABLEAU I

BIS(METHYLTHIO) ALCENONES



(III)

	R	R'	F ou Eb/mm Hg	Rdt	Analyse			
IIIa	méthyle	méthyle	63°/0,1	72 %	$C_7H_{12}OS_2$	Calc. % : C 47,69 Tr. : 47,67	H 6,86 6,83.
IIIb	méthyle	éthyle	67°/0,1 F = 28° (EP)	67 %	$C_8H_{14}OS_2$	Calc. % : C 50,48 Tr. : 50,50	H 7,41 7,42.
IIIc	éthyle	méthyle	70°/0,1	61 %	$C_8H_{14}OS_2$	Calc. % : C 50,48 Tr. : 50,39	H 7,41 7,39.
IIIe	méthyle	propyle	70°/0,06	62 %	$C_9H_{16}OS_2$	Calc. % : C 52,89 Tr. : 52,89	H 7,89 7,69.
IIIf	tertiobutyle	H	100-102°/0,1 F = 59-60°***	65 %	$C_9H_{16}OS_2$	Calc. % : C 52,89 Tr. : 52,72	H 7,89 7,87.
IIIg	méthyle	isopropyle	65°/0,1 F = 27° (EP)	84 %*	$C_9H_{16}OS_2$	Calc. % : C 52,89 Tr. : 53,03	H 7,89 7,72.
IIIh	isopropyle	méthyle	108°/0,1	47 %	$C_9H_{16}OS_2$	Calc. % : C 52,89 Tr. : 53,19	H 7,89 7,88.
IIIi	méthyle	butyle	87-88°/0,1	92 %	$C_{10}H_{18}OS_2$	Calc. % : C 55,00 Tr. : 55,17	H 8,31 8,28.
IIIj	propyle	éthyle	92°/0,2 F = 27° (EP)	66 %	$C_{10}H_{18}OS_2$	Calc. % : C 55,00 Tr. : 54,83	H 8,31 8,12

TABLEAU I (suite)

	R	R'	F ou Eb/mm Hg	Rdt	Analyse			
IIIl	méthyle	phényle	45-46° (A)	64 %	$C_{12}H_{14}OS_2$	Calc. % :	C 60,46	H 5,92
						Tr. :	60,43	5,80.
IIIm**	benzyle	phényle	71-72° (A) 92-93° (B, A)	70 %	$C_{18}H_{18}OS_2$	Calc. % :	C 68,75	H 5,77
					(71-72)	Tr. :	68,76	5,65
					(92-93)	Tr. :	68,67	5,48.

La structure des dérivés (IIIa), (IIIb), (IIIe), (IIIh), (IIIi), (IIIl) est déduite de celle des dithiolethiones (VI) correspondantes (p.56). Celle de (IIIg) est admise d'après son spectre infrarouge (p.77). La structure de (IIIc), (IIIf), (IIIj), (IIIm) ne pose pas de problème.

Les composés cristallisés sont blancs. La coloration des liquides varie du jaune au rouge clair.

Solvants de cristallisation - A : alcool éthylique, B : benzène, EP : éther de pétrole.

* Rendement déterminé sur le produit brut.

** Ce composé présente deux points de fusion, les deux formes ont été analysées.

*** Point de fusion pris sur le produit distillé.

Semicarbazones : préparées selon (54),

à partir de IIIa : cristaux blancs (alcool éthylique). F = 144,5°.

Analyse : $C_8H_{15}OS_2N_3$: Calc. % : C 41,17 H 6,48 N 18,01

Tr. : 41,21 6,25 17,95.

à partir de IIIb : cristaux blancs (alcool éthylique). F = 121°.

Analyse : $C_9H_{17}OS_2N_3$: Calc. % : N 16,99

Tr. : 17,18.

PENTADIENONES (IV) ET THIOPYRANNONES (V).

On opère comme ci-dessus, la cétone étant remplacée par l'alcénone (III). Après évaporation de la solution benzénique le résidu est purifié par chromatographie sur 20 à 50 fois son poids d'alumine. Le produit brut est déposé sur la colonne en solution benzénique, on élue par un mélange éther de pétrole - benzène, riche en benzène.

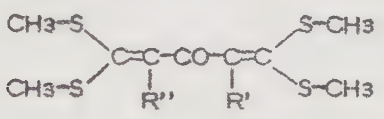
On recueille la pentadiénone (IV) dans les fractions de tête de la chromatographie et la thiopyrannone (V) dans les fractions de queue. Cette dernière est incolore alors que la pentadiénone est colorée en jaune.

Les rendements, moins bons que lors de la première addition restent de l'ordre de 30 à 60 % en produits bruts cristallisés. Ces composés (IV) et (V) se forment en proportions comparables, dans les conditions où nous opérons. Nous n'avons pas recherché les conditions qui permettraient de préparer plus sélectivement l'un et l'autre de ces deux composés.

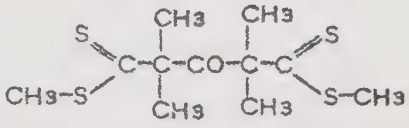
Composés obtenus.

Tétrakis(méthylthio) pentadiénones (IV).

Ce sont des cristaux jaunes, cristallisés dans l'alcool éthylique (A), le benzène (B) ou l'éther de pétrole (E.P).



(IVa à IVc)



(IVk)

	R"	R'	F	Analyse		
IVa*	H	méthyle	64-65° (EP)	$C_{10}H_{16}OS_4$	Calc. % : C 42,82	H 5,75
					Tr. : 42,80	5,54.
IVb	H	éthyle	62° (A)	$C_{11}H_{18}OS_4$	Calc. % : C 44,86	H 6,16
					Tr. : 45,00	6,03.
IVc	méthyle	méthyle	99° (EP+B)	$C_{11}H_{18}OS_4$	Calc. % : C 44,86	H 6,16
					Tr. : 45,02	6,04.

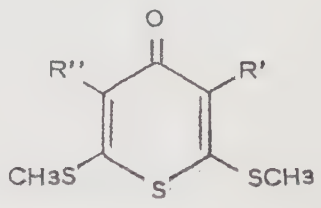
* Analyse de soufre : S % Calc. : 45,73
Tr. : 45,74.

On peut y rattacher le tétraméthyl-2,2,4,4 oxo-3 tétrathioglutarate de méthyle (IVk) obtenu à partir de la diisopropylcétone.

Cristaux blancs (alcool éthylique). F = 132-133°.

Analyse : $C_{11}H_{18}OS_4$	: Calc. % :	C 44,86	H 6,16	S 43,55
	Tr. :	44,84	6,00	43,38.

Bis(méthylthio)-2,6 thio-1 pyrannones-4 (V).



Ce sont des composés blancs, cristallisés dans l'alcool éthylique (A), l'acétate d'éthyle (AE) ou l'éther de pétrole (EP).

	R''	R'	F	Analyse				
Va (3)	H	méthyle	90° (A)	$C_8H_{10}OS_3$	Calc. % :	C 44,00	H 4,62	
					Tr. :	44,11	4,46.	
Vb	H	éthyle	47-48° (EP)	$C_9H_{12}OS_3$	Calc. % :	C 46,51	H 5,20	
					Tr. :	46,58	5,13.	
Vc (3)	méthyle	méthyle	122-123° (AE)	$C_9H_{12}OS_3$	Calc. % :	C 46,51	H 5,20	S 41,40
					Tr. :	46,48	5,27	41,67.
Vj *	éthyle	éthyle	88° (A)	$C_{11}H_{16}OS_3$	Calc. % :	C 50,73	H 6,19	S 36,94
					Tr. :	50,54	5,99	37,09.
Vm **	phényle	phényle	166-167° (A)	$C_{19}H_{16}OS_3$	Calc. % :	C 64,01	H 4,52	S 26,98
					Tr. :	63,86	4,46	27,24.

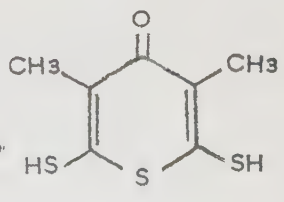
* (Vj) n'est pas accompagné du composé correspondant (IVj). Nous avons isolé au cours de cette préparation un dérivé dont l'analyse correspond à la formule $C_{12}H_{20}OS_4$.

Cristaux blancs. F = 68-69° (Ether de pétrole).

Analyse : $C_{12}H_{20}OS_4$	: Calc. % :	C 46,71	H 6,53	S 41,57
	Tr. :	46,74	6,57	40,98.

** Isolée avec un rendement de 3 % au cours de la préparation de (IIIm).

Nous avons pu, par ailleurs, préparer directement la dimercapto-2,6 diméthyl-3,5 thio-1 pyrannone-4.



Ce composé est obtenu avec un rendement de 51 % par condensation de 2 molécules de sulfure de carbone et d'une molécule de diéthylcétone en présence de 4 molécules d'amylate tertiaire de sodium. Il avait déjà été décrit par H. APITZSCH (3).

Cristaux jaune orangé (chloroforme). F = 157°.

Analyse : $C_7H_8OS_3$: Calc. % : S 47,00
Tr. : 47,45.

En méthylant ce composé par l'iodure ou le sulfate de méthyle on obtient (Vc). Cette dernière opération peut être effectuée sur le mélange réactionnel initial. Vc est alors obtenu directement (Rdt = 37 %) en même temps qu'une faible quantité de (IIIc). (Va) et (Vj) ont été préparés de la même manière.

DITHIOLE-1,2 THIONES-3 (VI) PAR SULFURATION DES BIS(METHYLTHIO) ALCENONES (III).

Mode opératoire.

On ajoute goutte à goutte une solution xylénique du composé à sulfurer dans une suspension de pentasulfure de phosphore dans le xylène à l'ébullition (15 à 20 g de pentasulfure de phosphore dans 150 cm^3 de xylène pour 5 g de composé). Le mélange est agité au vibreur. L'addition est effectuée en 20 minutes puis on chauffe 20 minutes à reflux.

On décante à chaud la solution obtenue, et la laisse reposer pendant quelques heures après l'avoir diluée avec son volume d'éther. Après filtration, on lave avec une solution diluée de soude, puis à l'eau salée. Après séchage par filtration sur sulfate de sodium, la dithiolethione est isolée selon le procédé habituel par l'intermédiaire de son complexe avec le chlorure mercurique.

La purification est effectuée par cristallisation ou par distillation, éventuellement par chromatographie.

Les caractéristiques des dithiolethiones préparées sont réunies dans le tableau II (p. 55 et 56). Les rendements sont calculés par rapport aux bis(méthylthio) alcénones correspondantes.

DIMETHYL-3,5 BIS(METHYLTHIO)-2,6 THIO-1 PYRANNETHIONE-4 (VIIc).

En traitant par le pentasulfure de phosphore dans le xylène, selon le mode opératoire du paragraphe précédent, la diméthyl-3,5 bis(méthylthio)-2,6 thio-1 pyrannone-4 (Vc) nous avons obtenu la thiopyrannethione correspondante.

Aiguilles rouge vermillon (benzène). F = 179-180°.

Analyse : $C_9H_{12}S_4$: Calc. % : C 43,51 H 4,87
Tr. : 43,55 4,82.

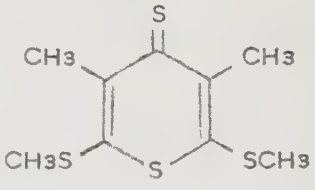
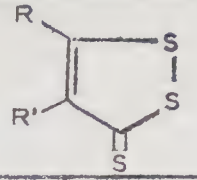


TABLEAU II — DITHIOLE-1,2 THIONES-3



(VI)

	R	R'	F	Rdt	Analyse		
VIa (10, 11, 28)	méthyle	méthyle	95-96°	35 %	$C_5H_6S_3$	Calc. % : C 37,00 Tr. : 37,05	H 3,73 3,83.
VIb (29)	méthyle	éthyle	40° Eb = 109°/0,15	55 %	$C_6H_8S_3$	Calc. % : C 40,87 Tr. : 41,10	H 4,57 4,44.
VIc (29)	éthyle	méthyle	28° Eb = 110°/0,1	46 %	$C_6H_8S_3$	Calc. % : C 40,87 Tr. : 40,79	H 4,57 4,48.
VIe (50)	méthyle	propyle	50°	47 %	$C_7H_{10}S_3$	Calc. % : C 44,16 Tr. : 44,38	H 5,30 5,04.
VIf	tertiobutyle	H	70°	64 %	$C_7H_{10}S_3$	Calc. % : C 44,16 Tr. : 44,36	H 5,30 5,26.
VIg	méthyle	isopropyle	37-38° Eb = 120°/0,4	38 %	$C_7H_{10}S_3$	Calc. % : C 44,16 Tr. : 44,17	H 5,30 5,15.
VIh	isopropyle	méthyle	Eb = 110/0,05	48 %	$C_7H_{10}S_3$	Calc. % : C 44,16 Tr. : 44,63	H 5,30 5,10.
VIi (32)	méthyle	butyle	34°	63 %	$C_8H_{12}S_3$	Calc. % : C 47,01 Tr. : 47,17	H 5,92 5,74.
VIj	propyle	éthyle	23°	75 %	$C_8H_{12}S_3$	Calc. % : C 47,01 Tr. : 47,16	H 5,92 5,88.
VIl (32)	méthyle	phényle	85° (cristaux orangés) 92° (jaunes)	47 %	$C_{10}H_8S_3$	Calc. % : C 53,53 Tr. : 53,64	H 3,59 3,53.
VIm	benzyle	phényle	84°	46 %	$C_{16}H_{12}S_3$	Calc. % : C 63,96 Tr. : 64,30	H 4,03 3,88.

ANNEXE AU TABLEAU II

VIa paillettes jaune d'or (cyclohexane).

VIb cristaux jaune orangé (éther de pétrole).

VIc cristaux orangés (alcool éthylique).

VIe aiguilles jaune orangé (éther de pétrole, alcool éthylique).

VIf cristaux jaune orangé (cyclohexane).

VIg cristaux orangés (éther de pétrole

VIh liquide jaune orangé, cristallise dans un mélange réfrigéré à - 20°, fond à température inférieure à 20°.

VIi cristaux violets (éther de pétrole).

VIj cristaux orangé clair (éther de pétrole).

VIl cristaux orangés (85°)
cristaux jaunes (92°) (cyclohexane, alcool éthylique).

VIm cristaux orangés (cyclohexane, alcool éthylique).

Remarques -

1°) Les dithiolethiones (VIa), (VIb), (VIe), (VIi), (VIl) étaient connues. Leur structure détermine celle des dérivés (III) correspondants.

2°) La dithiolethione (VIc) est également connue. La structure de (IIIc) ne pose pas de problème.

3°) Il n'y a pas de dithiolethione (VId) et (VIk), ce qui confirme la structure de (IIId) et (IIIk).

4°) (VIh) n'est pas connue. Mais le seul fait de l'obtenir à partir de (IIIh) établit simultanément la structure de ces deux composés.

5°) La structure de (VIg) est déduite de celle de (IIIg).

6°) La structure de (VIf), (VIj) et (VIm) ne pose pas de problème.

* *

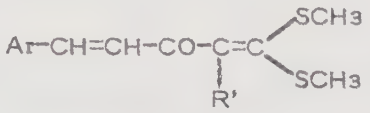
*

BIS(METHYLTHIO)-1,1 ALKYL-2 ARYL-5 PENTADIENE-1,4 ONE-3 (VIII), par condensation des ALDEHYDES AROMATIQUES SUR LES BIS(METHYLTHIO) ALCENONES (III).

La condensation est effectuée comme dans le cas de la bis(méthylthio)-4,4 butène-3 one-2.

Les produits obtenus sont des solides, cristallisés dans l'alcool éthylique.

Les composés suivants ont été préparés :



(VIII)

VIIIa$_1$ - Méthyl-2 bis(méthylthio)-1,1 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3.

(Ar = phényle, R' = CH_3).

Cristaux jaunes. F = 82°. Rdt = 90 %.

Analyse : $C_{14}H_{16}OS_2$	: Calc. %	: C 63,59	H 6,10
	Tr.	: 63,42	5,66.

VIIIa$_2$ - (Méthoxy-4 phényl)-5 méthyl-2 bis(méthylthio)-1,1 pentadiène-1,4 one-3.

(Ar = *p*-méthoxyphényle, R' = CH_3).

Cristaux jaunes. F = 92°. Rdt = 90 %.

Analyse : $C_{15}H_{18}O_2S_2$	: Calc. %	: C 61,19	H 6,16
	Tr.	: 61,15	5,97.

VIIIb - Ethyl-2 bis(méthylthio)-1,1 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3.

(Ar = phényle, R' = éthyle).

Cristaux jaune pâle. F = 58°. Rdt = 90 %.

Ce composé a également été obtenu sous forme de cristaux fondant à 32-34°.

Analyse : $C_{15}H_{18}OS_2$	: Calc. %	: C 64,70	H 6,52
	Tr.	: 64,49	6,29.

VIIIe - Bis(méthylthio)-1,1 phényl-5 propyl-2 pentadiène-1,4 one-3.

(Ar = phényle, R' = propyle).

Aiguilles jaune très pâle. F = 59°. Rdt = 48 %.

Analyse : $C_{16}H_{20}OS_2$: Calc. % : C 65,71 H 6,89
Tr. : 65,68 6,71.

VIIIg - Isopropyl-2 bis(méthylthio)-1,1 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3.

(Ar = phényle, R' = isopropyle).

Cristaux jaunes (bâtonnets). F = 57°. Rdt = 71 %.

Analyse : $C_{16}H_{20}OS_2$: Calc. % : C 65,71 H 6,89
Tr. : 65,79 6,95.

VIIIi - Butyl-2 bis(méthylthio)-1,1 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3.

(Ar = phényle, R' = butyle).

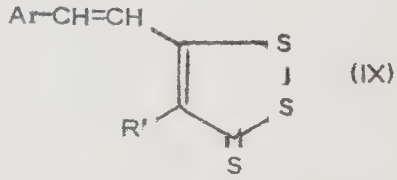
Cristaux jaune clair (bâtonnets). F = 50°. Rdt = 65 %.

Analyse : $C_{17}H_{22}OS_2$: Calc. % : C 66,62 H 7,24
Tr. : 66,90 7,10.

STYRYL-5 ALKYL-4 DITHIOLE-1,2 THIONES-3 (IX).

Ces dithiolethiones sont obtenues en traitant par le pentasulfure de phosphore, dans le xylène, les composés (VIII) précédents, selon le mode opératoire décrit pour les dithiolethiones (VI) (p.54). Toutefois en raison de la fragilité de ces composés le temps de sulfuration est notablement réduit (20 minutes au total), la purification est effectuée par chromatographie sur alumine neutre.

Composés obtenus.



(IX)

IXa_1 - Méthyl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Ar = phényle, R' = méthyle).

Cristaux brun rouge (benzène). F = 123° (50). Rdt = 10 %.

Analyse : $C_{12}H_{10}S_3$: Calc. % : C 57,56 H 4,03
Tr. : 57,39 3,85.

IXa_2 - Méthyl-4 [(méthoxy-4 phényl)-2 vinyl]-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Ar = *p*-méthoxyphényle, R' = méthyle).

Cristaux brun rouge (benzène). F = 184-186° (50). Rdt = 11 %.

Analyse : $C_{13}H_{12}OS_3$: Calc. % : C 55,68 H 4,31
Tr. : 56,02 4,32.

IXb - Ethyl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Ar = phényle, R = éthyle).

Cristaux bruns (benzène). F = 91-92°. Rdt = 7 %.

Analyse : $C_{13}H_{12}S_3$: Calc. % : C 59,05 H 4,57
Tr. : 58,97 4,52.

Ce composé a été préparé par H. QUINIOU et N. LOZAC'H (50) par condensation de l'aldéhyde benzoique et de l'éthyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3. Ils indiquent un point de fusion de 97,5°. C'est cette même valeur qui est observée pour le point de fusion d'un mélange de (IXb) et d'un échantillon de leur produit.

IXg - Isopropyl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Ar = phényle, R' = isopropyle).

Cristaux orangés (alcool éthylique). F = 64°. Rdt = 2 %.

Analyse : $C_{14}H_{14}S_3$: Calc. % : C 60,38 H 5,07
Tr. : 60,59 4,84.

IXi - Butyl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Ar = phényle, R' = butyle).

Cristaux bruns (Alcool éthylique). F = 54-56°. Rdt = 2 %.

Analyse : $C_{15}H_{16}S_3$: Calc. % : C 61,59 H 5,51
Tr. : 61,09 5,37.

* *

*

TROISIEME PARTIE

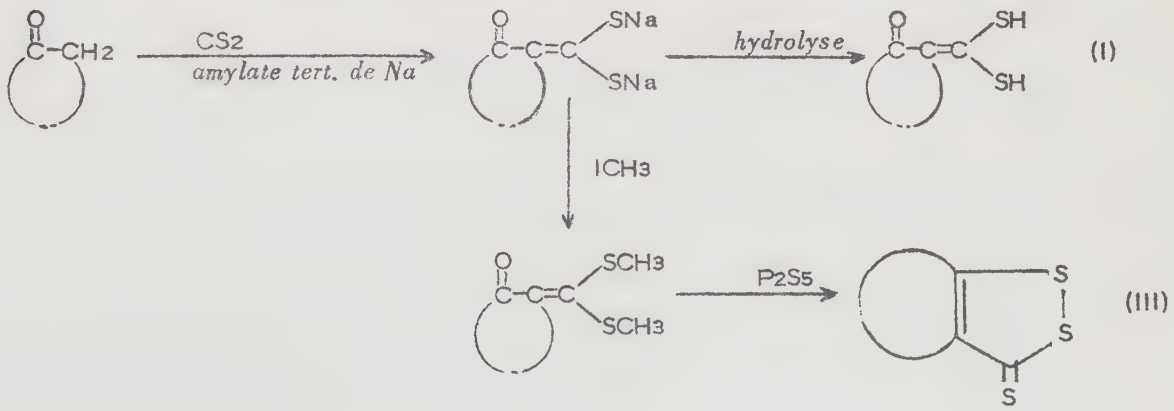
CONDENSATION DU SULFURE DE CARBONE ET DES CYCLANONES

Nous exposons, pour terminer, les résultats obtenus à partir de quelques cyclanones.

Nous avons déjà décrit, dans la première partie, la condensation en présence d'amylate tertiaire de sodium, du sulfure de carbone et de trois cyclanones : la tétralone-1, l'indanone-1 et l'acénaphténone. Chacune de ces cétones ne possède qu'un méthylène en α du carbonyle, et ne peut réagir qu'avec une molécule de sulfure de carbone.

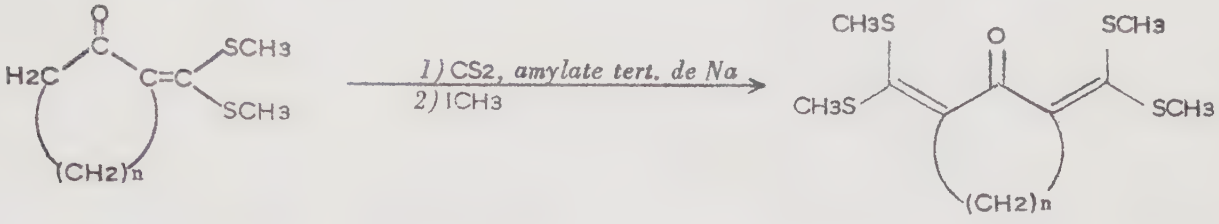
Nous examinons ici le cas de quelques cyclanones dont la plupart ont des hydrogènes mobiles en α et en α' du carbonyle et pour lesquelles se pose le problème de l'orientation de la condensation avec une seule molécule de sulfure de carbone. Elles ont également la possibilité de réagir avec deux molécules de sulfure de carbone.

La condensation d'une molécule de cyclanone et d'une molécule de sulfure de carbone en présence d'amylate tertiaire de sodium a été réalisée facilement avec huit cyclanones en utilisant le mode opératoire habituel. Le camphre a été condensé après sodation par l'amidure de sodium. Les α-[dimercaptométhylène]cyclanones (I) n'ont pas été isolées, mais nous avons méthylé leur sel de sodium et obtenu les α-[bis(méthylthio)méthylène]cyclanones (II). En traitant ces dernières par le pentasulfure de phosphore, on obtient avec un bon rendement les dithiole-1,2 thiones-3 (III).



Le problème de l'orientation de la condensation en α ou en α' du carbonyle cétonique ne se pose que pour deux des cétones que nous avons étudiées : la menthone (e) et la tétralone-2 (i). Il a été résolu par l'identification des dithiolethiones (IIIe) et (IIIi).

La fixation d'une seconde molécule de sulfure de carbone sur un dérivé du type (II), possédant encore un méthylène en α du CO, conduit, après méthylation et avec un bon rendement (85 %) à une α , α'-di [bis(méthylthio) méthylène] cyclanone (IV).

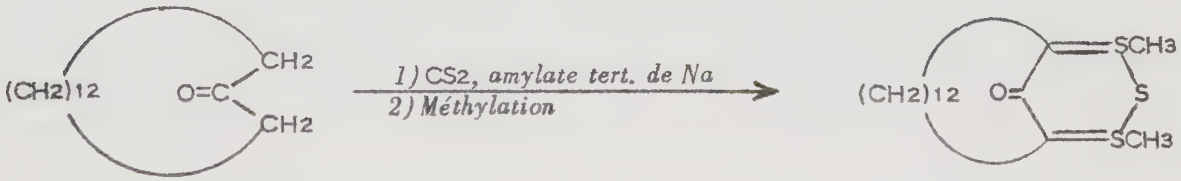


(II) (IV)

La cyclisation en thio-1 pyrannone-4 constatée au cours de la même réaction en série acyclique ne peut pas se produire en série cyclique tant que la taille du cycle ne permet pas à l'oxygène cétonique de se placer à l'intérieur de celui-ci.

Lorsque le nombre d'atomes du cycle est suffisant (10 carbones et plus) c'est la conformation dans laquelle l'oxygène est à l'intérieur qui est privilégiée et on peut s'attendre à ce que la cyclisation soit favorisée.

C'est ainsi que nous avons trouvé que la cyclopentadécanone (V) réagit avec deux molécules de sulfure de carbone en présence d'amylate tertiaire de sodium pour donner, après méthylation, la thio-1 pyrannone-4 (VI).



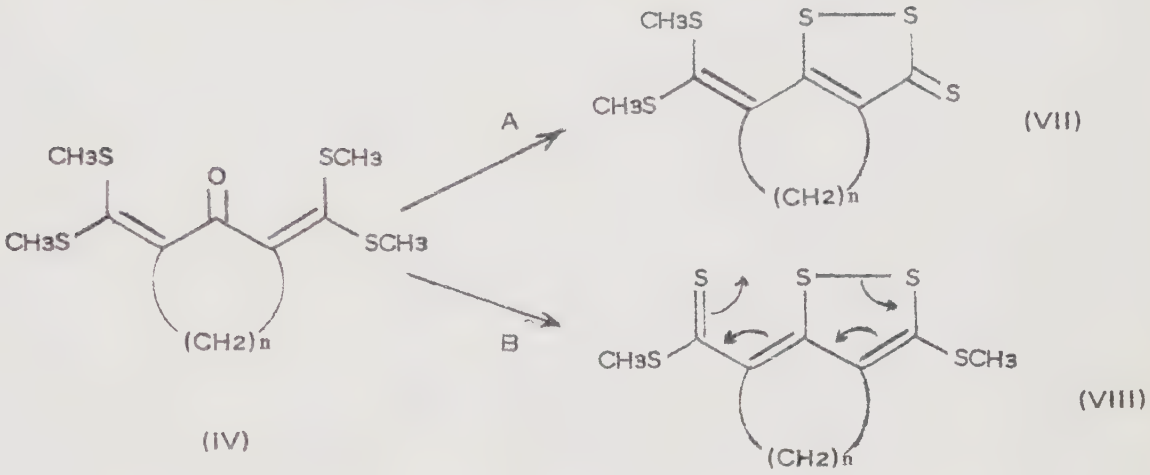
(V) (VI)

Dans les mêmes conditions, la cycloheptanone (g) et la cyclooctanone (h) conduisent respectivement à (IVg) et (IVh).

Cette réaction que nous n'avons pas étudiée davantage constitue sans doute une voie d'accès à un type nouveau de composés pontés en 1-3.

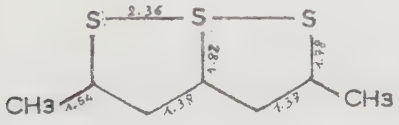
La sulfuration des dérivés tétraméthylés (IV) par le pentasulfure de phosphore pose un problème particulièrement intéressant, L'analyse du produit obtenu montre que la réaction se traduit par le remplacement de l'oxygène cétonique par un soufre et par l'élimination de deux groupes mé-

thyle. Si l'on admet que le squelette n'a pas été modifié, ce qui a été très généralement observé jusqu'ici dans les réactions de ce type, il ne reste plus à envisager que les possibilités offertes par l'élimination des méthyles. Elle peut avoir lieu soit sur le même groupe bis(méthylthio) méthylène, soit sur l'un et l'autre de ces deux groupes. Dans le premier cas, on est conduit selon le schéma A à une dithiolethione substituée (VII) dont la formation est en accord avec ce qui a été régulièrement observé avec les composés du type (II). Dans le second cas, on est amené à envisager, selon le schéma B la formation d'un composé plus symétrique, représenté par la formule (VIII) et qui est stabilisé par une résonance d'un type peu courant.

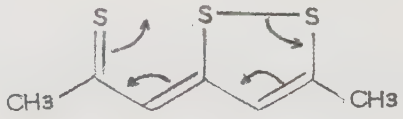


(IV) (VII) (VIII)

L'existence d'une structure de ce type a été récemment démontrée par S.BEZZI, M. MAMMI et C. GARBUGLIO (7) et par S. BEZZI, C. GARBUGLIO, M. MAMMI et G. TRAVERSO (6). Ces auteurs ont déterminé par analyse aux rayons X la structure d'un composé de formule brute $C_7H_8S_3$ obtenu en traitant l'heptatrione-2,4,6 par le pentasulfure de phosphore. La molécule est symétrique, les distances interatomiques sont indiquées sur la figure (IX). Le composé correspondant qui est un "aromatique" d'un type nouveau, peut être considéré comme un hybride de résonance (X) entre deux formes limites identiques comportant un cycle dithiole.



(IX)

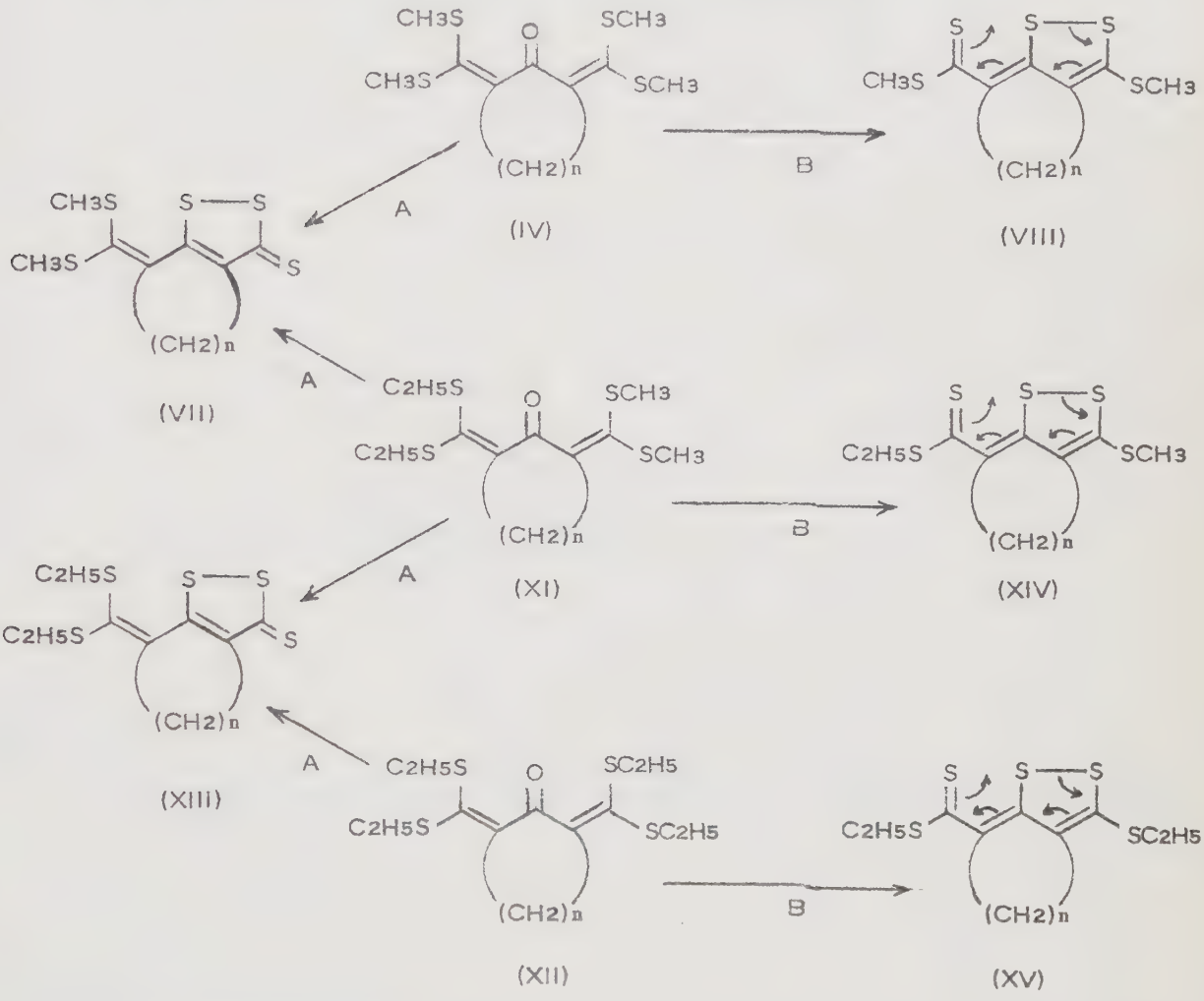


(X)

G. GUILLOUZO et N. LOZAC'H ont étudié les spectres infra-rouge de ce composé et de dérivés analogues (21) et ont été amenés, indépendamment, à proposer la même structure.

La géométrie des composés (IV) est tout à fait favorable à la formation d'une telle structure qui doit par conséquent être envisagée.

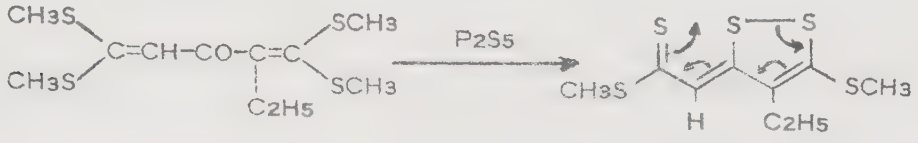
L'analyse ne permet pas de choisir entre les formules (VII) et (VIII) puisqu'il s'agit d'isomères. Pour décider de la structure du produit de sulfuration de (IV), nous avons réalisé cette réaction sur trois dérivés tétraalkylés dérivant d'une même cétone symétrique. Le dérivé tétraméthylé (IV), le dérivé diméthylé et diéthylé (XI) et le dérivé tétraéthylé (XII).



Si la sulfuration se fait selon le schéma A, on doit obtenir (VII) à partir de (IV), (XIII) à partir de (XII), (VII) ou (XIII) (ou plus probablement (VII) et (XIII)) à partir de (XI) , soit en tout deux composés distincts (VII) et (XIII).

Si la réaction se fait selon le schéma B on doit obtenir trois composés différents (VIII) à partir de (IV), (XIV) à partir de (XI) et (XV) à partir de (XII). Cette expérience a été effectuée en partant de la cyclopentanone(a) et de la cyclohexanone (b). Dans chaque cas nous avons pu isoler les trois composés distincts (VIII), (XIV) et (XV), mettant ainsi en évidence le rôle symétrique joué par les deux groupes bis(alkylthio) méthylène des produits de départ (IV), (XI) et (XII).

En traitant de la même manière le dérivé tétraméthylé (XVI) décrit au chapitre précédent (composé (IVb) p. 52) nous avons obtenu un composé de formule brute $C_9H_{12}S_5$ auquel nous attribuons la structure (XVII).



(XVI) (XVII)

* *
*

PARTIE EXPERIMENTALE

Cétones de départ.

Nous avons utilisé les cétones suivantes, qui, sauf indication contraire sont des produits commerciaux.

a : cyclopentanone (57)
b : cyclohexanone
c : méthyl-4 cyclohexanone
d : diméthyl-2,2 cyclohexanone (14)
e : l-menthone (par oxydation du l-menthol (58))
f : camphre
g : cycloheptanone (17)
h : cyclooctanone
i : tétralone-2 (16).

Chaque cétone est repérée, comme dans les parties précédentes, par une lettre minuscule.

α - [BIS(METHYLTHIO) METHYLENE] CYCLANONES (II).

Ces composés sont préparés selon le mode opératoire décrit pour les bis(méthylthio)alcénones (p. 49). Ce sont généralement des liquides de couleur jaune.

Composés obtenus.

[Bis(méthylthio) méthylène] -2 cyclopentanone (IIa).

Liquide jaune. $Eb_{0,2} = 118°$. Rdt = 65 %.

Analyse : $C_8H_{12}OS_2$: Calc. % : C 51,02 H 6,42
Tr. : 51,21 6,39.

[Bis(méthylthio) méthylène] -2 cyclohexanone (IIb).

Cristaux jaunes. F = 32-33°. $Eb_{0,1} = 123-124°$. Rdt = 72 %.

Analyse : $C_9H_{14}OS_2$: Calc. % : C 53,42 H 6,97 S 31,70
Tr. : 53,51 6,95 31,64.

Méthyl-4 [bis(méthylthio) méthylène] -2 cyclohexanone (IIc).

Liquide jaune. $Eb_{0,1} = 112°$. Rdt = 75 %.

Analyse : $C_{10}H_{16}OS_2$: Calc. % : C 55,51 H 7,45
Tr. : 55,47 7,21.

Diméthyl-2,2 [bis(méthylthio) méthylène] -6 cyclohexanone (IId).

Liquide jaune. $Eb_{0,15} = 102°$. Rdt = 70 %.

Analyse : $C_{11}H_{18}OS_2$: Calc. % : C 57,34 H 7,88
Tr. : 57,31 7,89.

Isopropyl-6 méthyl-3 [bis(méthylthio) méthylène] -2 cyclohexanone (II,e)

Le produit brut, obtenu avec un rendement de 90 % est probablement un mélange. Par rectification, on peut en isoler la[bis(méthylthio) méthylène] cyclohexanone (IIe).

Liquide jaune. $Eb_{0,1} = 104°$.

Analyse : $C_{13}H_{22}OS_2$: Calc. % : C 60,41 H 8,58
Tr. : 60,27 8,43.

Une analyse effectuée sur les fractions de tête, indique une teneur inférieure en carbone ; le spectre infra-rouge de la même fraction montre la présence d'un carbonyle non conjugué. Ces deux indices permettent d'envisager la présence de l'isopropyl-2 méthyl-5 méthylthiothiocarbonyl-2 cyclohexanone résultat de l'addition du sulfure de carbone sur le carbone tertiaire de la menthone.

Analyse : $C_{12}H_{20}OS_2$: Calc. % : C 58,97 H 8,25
Tr. : 59,58 8,12.

$^{\alpha}$ -[bis(méthylthio) méthylène] camphre (IIf).

Liquide jaune clair. $Eb_{0,2} = 117-118°$. Rdt = 37 %.

Analyse : $C_{13}H_{20}OS_2$: Calc. % : C 60,89 H 7,86
Tr. : 61,15 7,89.

Ce composé a été préparé par condensation du sulfure de carbone et du camphre sodé par l'amidure de sodium, puis par méthylation. Le même composé a été obtenu par TSCHUGAEFF (56). Cet auteur le considère comme le camphobithiocarboxylate de méthyle.

[Bis(méthylthio) méthylène] -2 cycloheptanone (IIg).

Liquide jaune. $Eb_{0,2} = 112°$. Rdt = 65 %.

Analyse : $C_{10}H_{16}OS_2$: Calc. % : C 55,51 H 7,45
Tr. : 55,30 7,31.

[Bis(méthylthio) méthylène] -2 cyclooctanone (IIh).

Liquide jaune pâle. $Eb_{0,06} = 113°$. Rdt = 65 %.

Analyse : $C_{11}H_{18}OS_2$: Calc. % : C 57,34 H 7,88
Tr. : 57,21 7,79.

[Bis(méthylthio) méthylène] -1 tétralone-2 (IIi).

La structure de ce composé résulte de celle de la dithiolethione (IIIi).

Cristaux jaunes (benzène). F = 85°. Rdt = 53 %.

Analyse : $C_{13}H_{14}OS_2$: Calc. % : C 62,36 H 5,64
Tr. : 62,50 5,62.

DITHIOLE-1,2 THIONES-3 (III).

Elles ont été obtenues par action du pentasulfure de phosphore dans

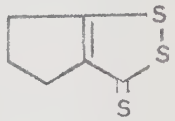
le xylène sur les composés précédents. Le mode opératoire est le même que celui qui a été utilisé en série acyclique (p. 54).

Composés obtenus.

Dihydro-5,6 4*H*-cyclopentadithiole-1,2 thione-3 (IIIa).

Cristaux jaune-brun (cyclohexane). F = 122-123° (37). Rdt = 20 %.

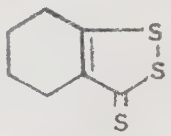
Analyse : $C_6H_6S_3$: Calc. % : C 41,34 H 3,47
Tr. : 41,47 3,42.



Tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 (IIIb).

Cristaux jaune-orangé (cyclohexane). F = 102° (37). Rdt = 70 %.

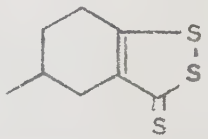
Analyse : $C_7H_8S_3$: Calc. % : C 44,64 H 4,28
Tr. : 44,65 4,37



Méthyl-5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 (IIIc).

Cristaux orangé clair (cyclohexane). F = 66°. Rdt = 53 %.

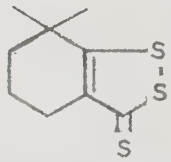
Analyse : $C_8H_{10}S_3$: Calc. % : C 47,48 H 4,98
Tr. : 47,50 4,96.



Diméthyl-7,7 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 (IIId).

Ce produit est obtenu initialement sous forme de cristaux jaunes fondant à 52° (éther de pétrole). Après plusieurs cristallisations, ou une chromatographie, on obtient des cristaux orangé clair fondant à 78° (éther de pétrole). Les deux formes ont été analysées, leur mélange fond à 78°. Rdt = 30 %.

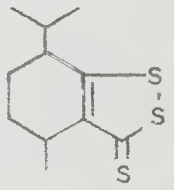
Analyse : $C_9H_{12}S_3$: Calc. % : C 49,95 H 5,59
(F = 78°) Tr. : 49,79 5,46
(F = 52°). : 49,95 5,36



Isopropyl-7 méthyl-4 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 (IIIe).

Cristaux rouge orangé (éther de pétrole). F = 85°. Rdt = 30 %.

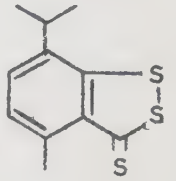
Analyse : $C_{11}H_{16}S_3$: Calc. % : C 54,04 H 6,60
Tr. : 54,05 6,38.



Par déshydrogénation par le soufre à 230°, nous avons obtenu l'isopropyl-7 méthyl-4 benzodithiole-1,2 thione-3 déjà décrite (28), ce qui établit la structure (IIe) et (IIIe).

Cristaux rouge orangé (éther de pétrole). F = 74°.

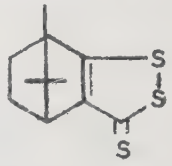
Analyse : $C_{11}H_{12}S_3$: Calc. % : C 54,95 H 5,03
Tr. : 54,64 5,02.



Triméthyl-1,10,10 dithia-3,4 tricyclo [5,2,1,$0^{2,6}$] décène-2(6) thione-5 (IIIf).

Cristaux orangé clair (acide acétique). F = 174° (28). Rdt = 26 %.

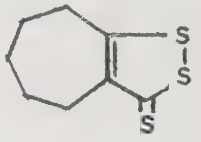
Analyse : $C_{11}H_{14}S_3$: Calc. % : C 54,50 H 5,82
Tr. : 54,57 5,85.



Tétrahydro-5,6,7,8 4*H*-cycloheptadithiole-1,2 thione-3 (IIIg).

Cristaux jaunes (acétone). F = 99°. Rdt = 45 %.

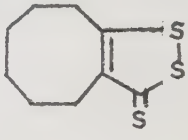
Analyse : $C_8H_{10}S_3$: Calc. % : C 47,48 H 4,98
Tr. : 47,46 4,96.



Hexahydro-4,5,6,7,8,9 cyclooctadithiole-1,2 thione-3 (IIIh).

Cristaux jaunes (benzène). F = 104-105°. Rdt = 45 %.

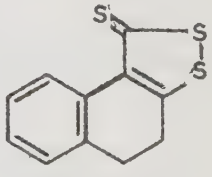
Analyse : $C_9H_{12}S_3$: Calc. % : C 49,95 H 5,59
Tr. : 50,19 5,32.



Dihydro-4,5 naphto[2,1-c]dithiole-2,3 thione-1 (IIIi).

Cristaux rouges (cyclohexane). F = 119°. Rdt = 35 %.

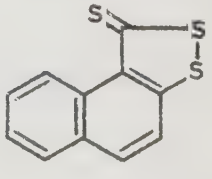
Analyse : $C_{11}H_8S_3$: Calc. % : C 55,89 H 3,41
Tr. : 55,86 3,34.



Cette dithiolethione peut être déshydrogénée par fusion avec du soufre à 220°. On obtient la naphto [2,1-c] dithiole-2,3 thione-1 avec un rendement de 12,5 %.

Cristaux rouges (alcool éthylique). F = 147° (32).

Analyse : $C_{11}H_6S_3$: Calc. % : C 56,37 H 2,58
Tr. : 56,04 2,36.



α, α'-Di [BIS(ALKYLTHIO) METHYLENE] CYCLANONES.

Ces composés sont préparés par condensation du sulfure de carbone et d'une α -[bis(alkylthio) méthylène]cyclanone, puis alkylation par l'iodure de méthyle ou d'éthyle du dérivé sodé obtenu, selon le mode opératoire décrit p. 49.

Composés obtenus.

Di-[Bis(méthylthio) méthylène]-2,5 cyclopentanone (IVa) obtenue à partir de (IIa).

Cristaux orangé clair (alcool éthylique). F = 54-55°. Rdt = 84 %.

Analyse : $C_{11}H_{16}OS_4$	: Calc. %	: C 45,17	H 5,51
	Tr.	: 45,29	5,30.

[Bis (éthylthio) méthylène]-2 [bis(méthylthio) méthylène]-5 cyclopentanone (XIa).

On prépare d'abord la [bis(éthylthio) méthylène]-2 cyclopentanone selon le mode opératoire habituel.

Liquide jaune clair. $Eb_{0,05}$ = 106°. Rdt = 60 %.

Analyse : $C_{10}H_{18}OS_2$	: Calc. %	: C 55,51	H 7,45
	Tr.	: 55,71	7,28.

On passe ensuite au composé (XIa). C'est un liquide orangé qui n'a pu être distillé. Nous l'avons purifié par chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole.

Analyse : $C_{13}H_{20}OS_4$	: Calc. %	: C 48,71	H 6,29
	Tr.	: 48,17	6,19.

Di[bis(éthylthio) méthylène]-2,5 cyclopentanone (XIIa).

Elle est préparée comme la précédente à partir de la [bis(éthylthio) méthylène]-2 cyclopentanone.

Cristaux orangé clair (alcool éthylique, puis éther de pétrole). F = 52-53°. Rdt = 78 %.

Analyse : $C_{15}H_{24}OS_4$	: Calc. %	: C 51,68	H 6,94
	Tr.	: 51,40	6,66.

Di[bis(méthylthio) méthylène]-2,6 cyclohexanone (IVb), obtenue à partir de (IIIb).

Cristaux orangé clair (alcool éthylique). F = 40-42°. Rdt = 86 %.

Analyse : $C_{12}H_{18}OS_4$: Calc. % : C 47,02 H 5,92
Tr. : 47,08 5,79.

[Bis(éthylthio) méthylène]-2 [bis(méthylthio) méthylène]-6 cyclohexanone (XIb).

On prépare d'abord la [bis(éthylthio) méthylène]-2 cyclohexanone.

C'est un liquide jaune. $Eb_{0,03}$ = 107°. Rdt = 66 %.

Analyse : $C_{11}H_{18}OS_2$: Calc. % : C 57,34 H 7,88
Tr. : 57,33 7,84.

On passe ensuite à la cétone (XIb), liquide orangé clair, qui n'a pu être cristallisé. On la purifie par chromatographie sur alumine neutre dans l'éther de pétrole.

Analyse : $C_{14}H_{22}OS_4$: Calc. % : C 50,25 H 6,63
Tr. : 50,44 6,43.

Di[bis(éthylthio) méthylène]-2,6 cyclohexanone (XIIb).

Cette cétone est préparée à partir de la [bis(éthylthio) méthylène]-2 cyclohexanone.

Cristaux orangé clair (alcool éthylique). F = 38-40°. Rdt = 67 %.

Analyse : $C_{16}H_{26}OS_4$: Calc. % : C 52,99 H 7,23
Tr. : 52,42 6,88.

Di[bis(méthylthio) méthylène]-2,7 cycloheptanone (IVg).

Cette cétone a été préparée directement à partir de la cycloheptanone par condensation de deux molécules de sulfure de carbone, puis méthylation.

Cristaux jaunes (alcool éthylique). F = 83-84°. Rdt = 51 %.

Analyse : $C_{13}H_{20}OS_4$: Calc. % : C 48,71 H 6,29
Tr. : 48,62 6,08.

Di[bis(méthylthio) méthylène]-2,8 cyclooctanone (IVh).

On l'a obtenue directement à partir de la cyclooctanone par condensation de deux molécules de sulfure de carbone, puis méthylation. Le produit brut est purifié par chromatographie sur alumine neutre dans l'éther de pétrole.

Cristaux jaunes (alcool éthylique puis éther de pétrole). F = 56-57°. Rdt = 38 %.

Analyse : $C_{14}H_{22}OS_4$: Calc. % : C 50,25 H 6,63
Tr. : 50,20 6,34.

DODECAMETHYLENE-3,5 BIS(METHYLTHIO)-2,6 THIO-2 PYRANNONE-4 (VI).

Ce composé a été préparé à partir de la cyclopentadécanone (V) par condensation avec deux molécules de sulfure de carbone en présence de quatre molécules d'amylate tertiaire de sodium, puis méthylation du dérivé sodé obtenu.

Cristaux blancs (alcool éthylique). F = 85°. Rdt = 40 %.

Analyse : $C_{19}H_{30}OS_3$: Calc. % : C 61,57 H 8,16 S 25,96
Tr. : 61,75 7,70 25,84.

SULFURATION DES DERIVES TETRAALKYLES (IV), (XI), (XII) et (XVI).

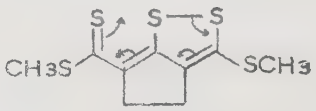
Elle est effectuée par le pentasulfure de phosphore dans le xylène. Le mode opératoire est le même que celui qui a été utilisé pour préparer les dithiolethiones en série acyclique (p. 54). Le produit de la réaction est isolé par l'intermédiaire de son complexe avec le chlorure mercurique et régénéré selon le procédé habituel. Il est éventuellement chromatographié, puis cristallisé.

Composés obtenus.

(Méthylthio-3 dihydro-4,5 cyclopentadithiole-1,2 yl-6) bithiocarboxylate de méthyle (VIIIa), obtenu à partir de (IVa).

Cristaux rouge violet (benzène).

F = 169-170°. Rdt = 42 %.



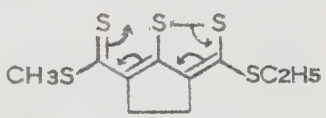
(VIIIa)

Analyse : $C_9H_{10}S_5$: Calc. % : C 38,81 H 3,62 S 57,57
Tr. : 38,94 3,46 57,56.

[Ethylthio(ou méthylthio)-3 dihydro-4,5 cyclopentadithiole-1,2 yl-6] bithiocarboxylate de méthyle (ou d'éthyle) (XIVa) obtenu à partir de (XIa).

Cristaux rouge violet (benzène).

F = 144°. Rdt = 24 %.

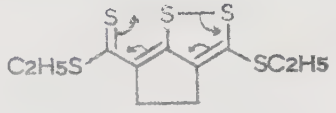


(XIVa)

Analyse : $C_{10}H_{12}S_5$: Calc. % : C 41,06 H 4,13 S 54,81
Tr. : 40,90 4,03 55,07

(Ethylthio-3 dihydro-4,5 cyclopentadithiole-1,2 yl-6) bithiocarboxylate d'éthyle (XVa) obtenu à partir de (XIIa).

Cristaux rouge violet (benzène).



(XVa)

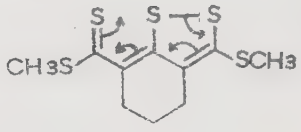
F = 120°. Rdt = 26 %.

Analyse : $C_{11}H_{14}S_5$: Calc. % : C 43,10 H 4,60
Tr. : 43,20 4,53.

(Méthylthio-3 dihydro-5,6 4*H*-benzodithiole-1,2 yl-7) bithiocarboxylate de méthyle (VIIIb) obtenu à partir de (IVb).

Cristaux rouges (benzène).

F = 148-149°. Rdt = 58 %.



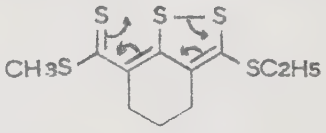
(VIIIb)

Analyse : $C_{10}H_{12}S_5$: Calc. % : C 41,06 H 4,13
Tr. : 41,15 4,27.

(Ethylthio(ou méthylthio)-3 dihydro-5,6 4*H* -benzodithiole-1,2 yl-7) bithiocarboxylate de méthyle (ou d'éthyle) (XIVb) obtenu à partir de (XIIb).

Cristaux rouges (benzène).

F = 80°. Rdt = 17 %.



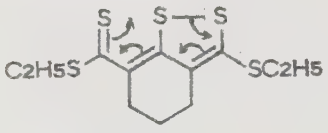
(XIVb)

Analyse : $C_{11}H_{14}S_5$: Calc. % : C 43,10 H 4,60 S 52,30
Tr. : 42,94 4,29 52,35.

(Ethylthio-3 dihydro-5,6 4*H* -benzodithiole-1,2 yl-7) bithiocarboxylate d'éthyle (XVb) obtenu à partir de (XIIb).

Cristaux rouges (benzène).

F = 94°. Rdt = 48 %.



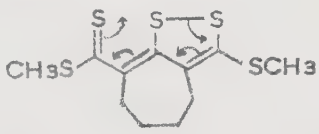
(XVb)

Analyse : $C_{12}H_{16}S_5$: Calc. % : C 44,96 H 5,03
Tr. : 45,02 4,74.

(Méthylthio-3 tétrahydro-4,5,6,7 cycloheptadithiole-1,2 yl-8) bithiocarboxylate de méthyle (VIIIg) obtenu à partir de (IVg).

Cristaux rouge orangé (benzène).

F = 154-155°. Rdt = 35 %.



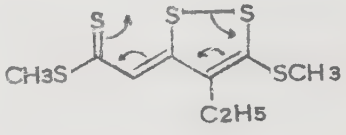
(VIIIg)

Analyse : $C_{11}H_{14}S_5$: Calc. % : C 43,10 H 4,60
Tr. : 43,18 4,42.

(Ethyl-4 méthylthio-5 dithiole-1,2 ydène-3) bithioacétate de méthyle (XVII) obtenu à partir de (XVI).

Cristaux rouges (benzène).

F = 109-110°. Rdt = 50 %.



(XVII)

Analyse : $C_9H_{12}S_5$: Calc. % : C 38.53 H 4,31 S 57,15
Tr. : 38,67 4,29 57,35.

* *

*

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons étudié la condensation du sulfure de carbone et des cétones en présence d'amylate tertiaire de sodium. Cette réaction conduit dans pratiquement tous les cas aux dithioacides β-cétoniques, résultant de l'addition d'une molécule de sulfure de carbone en α du carbonyle cétonique. Ces composés sont stables en milieu alcalin, mais s'hydrolysent facilement en milieu acide. Par alkylation ils conduisent aux dithioesters correspondants. Lorsque la cétone de départ contient un méthylène en α du carbonyle, le dithioacide correspondant réagit facilement sous sa forme ènedithiol. Par alkylation on obtient facilement une [bis(alkylthio) méthylène] cétone.

La sulfuration des dithioacides β cétoniques ou de leurs dérivés alkylés sur le soufre par le pentasulfure de phosphore dans le xylène conduit aux dithiole-1,2 thiones-3 avec un bon rendement. L'ensemble des réactions précédentes constitue un procédé commode de préparation de ces composés hétérocycliques à partir des cétones. L'identification des dithiolethiones obtenues dans la dernière étape, et qui étaient en général connues, a permis de déterminer la position dans laquelle s'introduit le sulfure de carbone lorsque la cétone de départ comporte des hydrogènes mobiles de part et d'autre du carbonyle.

Dans le cas des cétones présentant deux méthylènes actifs, on peut répéter la condensation avec le sulfure de carbone et la dialkylation sur le soufre. On introduit ainsi deux groupes bis(alkylthio) méthylène. La sulfuration des composés ainsi obtenus conduit à un type nouveau d'hétérocycle à caractère aromatique stabilisé par résonance entre liaison simple et non-liaison. Elle apporte une confirmation, par une méthode chimique, d'un résultat obtenu antérieurement par des méthodes physiques.

* *
*

ANNEXE

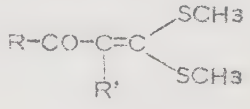
SPECTRES D'ABSORPTION DANS L'INFRA-ROUGE

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 21. Pour les composés solides l'échantillon est dispersé dans du bromure de potassium et le mélange obtenu comprimé à la presse. Pour les substances liquides l'échantillon est placé entre lames de chlorure de sodium.

Nous donnons dans les tableaux suivants la position de la vibration de valence du carbonyle cétonique pour divers composés obtenus par méthylation du produit de condensation d'une cétone et du sulfure de carbone.

Le nombre d'onde de cette vibration a une valeur normale correspondant à une cétone saturée lorsque l'addition du sulfure de carbone a lieu sur un carbone tertiaire.

Dans la plupart des cas l'addition du sulfure de carbone a lieu sur un méthylène ou sur un méthyle et le composé obtenu comporte un carbonyle conjugué avec une double liaison éthylénique :

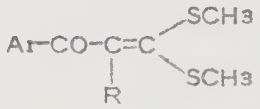


La position de la bande d'absorption ν (C=O) dépend alors dans une série donnée de la nature de R'. Elle est notablement abaissée pour R' = H. Ce résultat permet d'établir des corrélations entre les structures et de confirmer les résultats obtenus précédemment en ce qui concerne l'orientation de l'addition du sulfure de carbone, C'est d'après la position de cette bande que nous avons admis la structure du composé (IIIg, p. 51) dérivant de la méthylisobutylcétone.

Nous reproduisons par ailleurs les spectres infra-rouge des 3 composés, (VIIIa), (XIVa) et (XVa), obtenus à partir de la cyclopentanone.

TABLEAU I

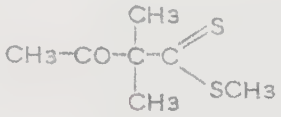
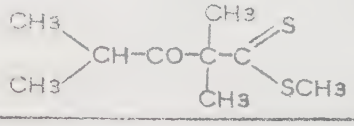
BIS(METHYLTHIO)PROPENONES (Ière partie)



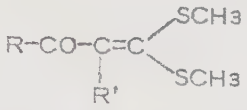
	Ar	R	ν (C=O) (cm^{-1})
IIa p. 13	C_6H_5	H	1626
IIb "	p-CH_3-C_6H_4	H	1619
IIc "	p-CH_3O-C_6H_4	H	1620
IId "	p-Cl-C_6H_4	H	1625
IIe "	p-Br-C_6H_4	H	1624
IIf "	p-C_6H_5-C_6H_4	H	1623
IIg "	o-CH_3O-C_6H_4	H	1625
IIi p. 12	naphtyle-2	H	1620
IIk p. 14	fluorenyle-2	H	1626
IIl p. 15	C_6H_5	méthyle	1667
IIm "	p-CH_3O-C_6H_4	méthyle	1662
IIn "	C_6H_5	éthyle	1664
IIo "	C_6H_5	propyle	1663
IIp p. 16	C_6H_5	isopropyle	1659
IIq "	C_6H_5	C_6H_5	1662
IIr "	C_6H_5	$CH_2CO_2C_2H_5$	1658

TABLEAU II

BITHIOESTERS β-CETONIQUES (2ème partie)

		ν (C=O) (cm^{-1})
IId p. 48		1718
IIk p. 49		1716

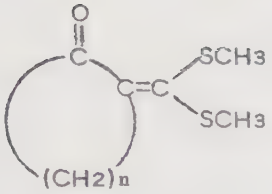
BIS(METHYLTHIO)ALCENONES (2ème partie)



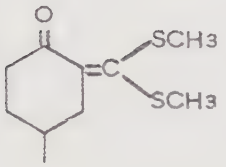
	R	R'	ν (C=O) (cm^{-1})
III-11 p. 36	méthyle	H	1641
IIIf p. 50	tertiobutyle	H	1638
IIIa "	méthyle	méthyle	1696
IIIb "	méthyle	éthyle	1693
IIIc "	éthyle	méthyle	1695
IIIe "	méthyle	propyle	1694
IIIg "	méthyle	isopropyle	1696
IIIh "	isopropyle	méthyle	1694
IIIi "	méthyle	butyle	1694
IIIj "	propyle	éthyle	1694
IIIl p. 51	méthyle	phényle	1693
IIIm "	benzyle	phényle	1696 (F = 72°) 1702 (F = 92°)

TABLEAU III

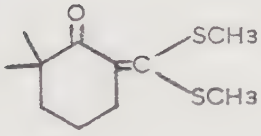
[BIS(METHYLTHIO)METHYLENE] CYCLANONES (3ème partie)



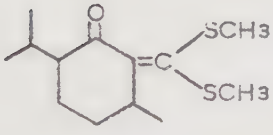
n		ν (C=O) (cm^{-1})
3	IIa p. 65	1691
4	IIb p. 65	1692
5	IIg p. 66	1693
6	IIh p. 66	1692



IIc p. 65 — 1696



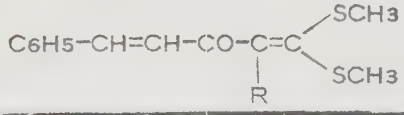
IId p. 65 — 1697



IIe p. 65 — I695

TABLEAU IV

BIS(METHYLTHIO)PENTADIENONES

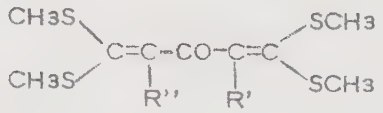


(2ème partie)

		R	ν (C=O) (cm^{-1})
VIII-1	p. 41	H	1635
$VIIIa_1$	p. 57	méthyle	1660
VIIIb	"	éthyle	1660
VIIIe	"	propyle	1660
VIIIg	p. 58	isopropyle	1662
VIIIi	"	butyle	1660

TABLEAU V

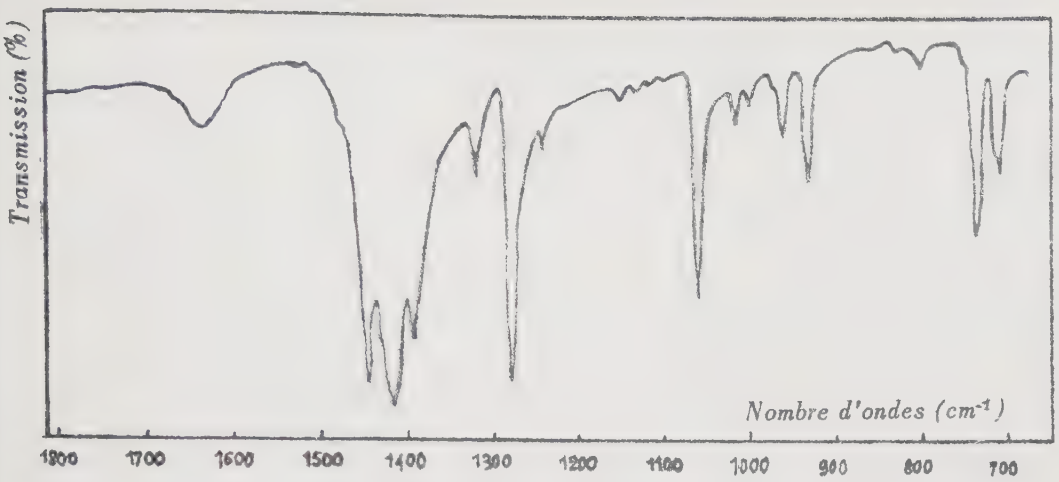
TETRAKIS(METHYLTHIO)PENTADIENONES (2ème partie)

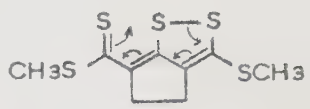


	R"	R'	ν (C=O) (cm^{-1})
IV-1 p. 39	H	H	1600
IVa p. 52	H	méthyle	1617
IVb "	H	éthyle	1617
IVe "	méthyle	méthyle	1638

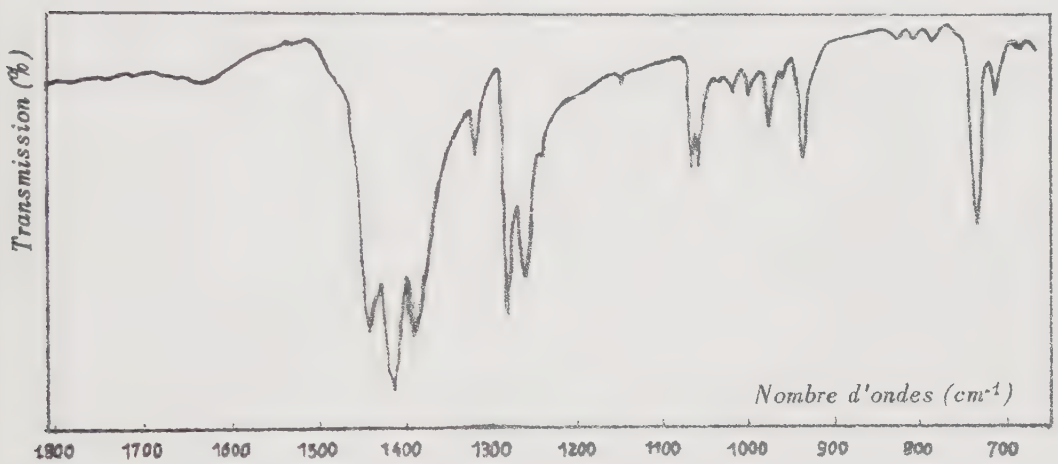
* *

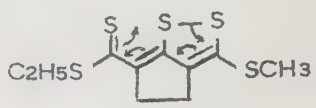
*



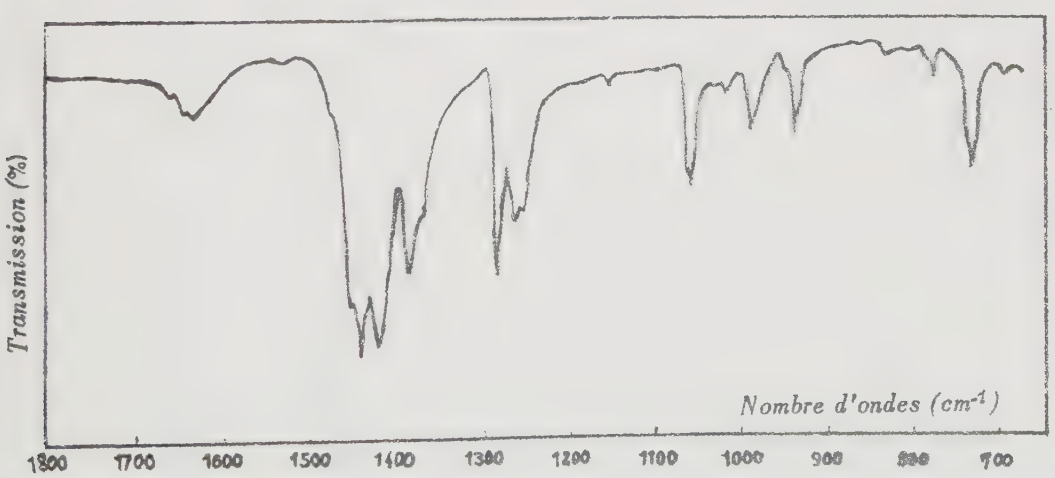


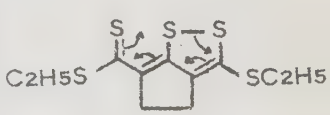
(VIIIa)





(XIVa)





(XVa)

BIBLIOGRAPHIE

1 - C.F. ALLEN et W.E. BARKER - Org.Synth., Coll. Vol. II, 5ème Edition 1948, p. 156

2 - H. APITZSCH - Ber., 1904, 37, 1599.

3 - H. APITZSCH - Ber., 1905, 38, 2888.

4 - H. APITZSCH - Ber., 1908, 41, 4028.

5 - H. BERGREEN - Ber., 1888, 21, 337.

6 - S. BEZZI, C. GARBUGLIO, M. MAMMI et G. TRAVERSO - Ann.Chimica, 1958 48, 1226.

7 - S. BEZZI, M. MAMMI, C. GARBUGLIO - Nature, 1958, 182, 247.

8 - B. BOTTCHER et F. BAUER - Ann.Chem., 1950, 568, 227.

9 - B. BOTTCHER et F. BAUER - Ber., 1951, 84, 458.

10 - B. BOTTCHER et A. LUTTRINGHAUS - Ann.Chem., 1947, 557, 89.

11 - A.S. BROUN, M.G. VORONKOV et K.P. KATKOVA - Zh.obshch.Khim., 1950, 20, 726.

12 - J. CASON - Org.Synth., Vol. 21 p. 1.

13 - J.M. CONIA - Bull.Soc.chim., 1950, 537.

14 - J.M. CONIA - Thèse, Paris, 1950.

15 - J.M. CONIA - Bull.Soc.chim., 1956, 1040.

16 - J.W. CORNFORTH, R.H. CORNFORTH et R. ROBINSON - J.chem.Soc., 1942, 689.

17 - B. EISTERT - Newer Methods of preparative Organic Chemistry, Interscience Publishers, Inc. New-York, 1948, p. 565.

18 - L.F. FIESER - Experiments in Organic Chemistry, D.C. Heath and Company, Boston 1955, 3ème Edition, p. 100.

19 - L.F. FIESER et J. CASON - J.amer.chem.Soc., 1940, 432.

20 - O. GAUDIN et R. POTTIER - C.R.Acad.Sci., 1947, 224, 479.

21 - G. GUILLOUZO - Bull.Soc.chim., 1958, 1316.

22 - C. KELBER - Ber., 1910, 43, 1252.

23 - C. KELBER et A. SCHWARZ - Ber., 1911, 44, 1693.

24 - C. KELBER et A. SCHWARZ - Ber., 1912, 45, 137.

25 - J.D. KENDALL et H.D. EDWARDS - British Patent n° 21038/45.

26 - E. KLINGSBERG et D. PAPA - J.amer.chem.Soc., 1951, 73, 4988.

27 - PERTTU V. LAAKSO - Suomen Kemistil., 1944, 17 B, 1.

28 - L. LEGRAND - Thèse, Caen, 1957.

29 - L. LEGRAND et N. LOZAC'H - Bull.Soc.chim., 1955, 79.

30 - L. LEGRAND et N. LOZAC'H - Bull.Soc.chim., 1956, 1130.

31 - L. LEGRAND et N. LOZAC'H - Bull.Soc.chim., 1959, 1686.

32 - L. LEGRAND, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H - Bull.Soc.chim., 1953, 327.

33 - N. LOZAC'H - Bull.Soc.chim., 1949, 840.

34 - N. LOZAC'H - C.R.Acad.Sci., 1947, 225, 686.

35 - N. LOZAC'H - Record of Chemical Progress, Detroit U.S.A., 1959, 20, 23.

36 - N. LOZAC'H et M. DENIS - Bull.Soc.chim., 1953, 1016.

37 - N. LOZAC'H et L. LEGRAND - C.R.Acad.Sci., 1952, 234, 1291.

38 - N. LOZAC'H et Y. MOLLIER - Bull.Soc.chim., 1950, 1243.

39 - N. LOZAC'H et Y. MOLLIER - Bull.Soc.chim., 1959, 1389.

40 - A. LUTTRINGHAUS, H.B. KONIG et B. BOTTCHER - Ann.Chem., 1947, 560, 201.

41 - A. LUTTRINGHAUS, H. TREFZGER et U. SCHMIDT - Angew.Chem., 1955, 67, 274.

42 - C. MERRITT et C.E. BRAUN - Org.Synth., Vol. 30, p. 1 (1950).

43 - V. MEYER - Ber., 1890, 23, 1571.

44 - V. MEYER - Ber., 1891, 24, 3535.

45 - Y. MOLLIER et N. LOZAC'H - Bull.Soc.chim., 1958, 651.

46 - Th. NORTON et A. OPPENHEIM - Ber., 1877, 10, 701.

47 - R.A. PACAUD et C.F.H. ALLEN - Org.Synth., Coll. Vol. II, 5ème Edition, 1948, p. 336.

48 - P. PETRENKO-KRITSCHENKO - Ber., 1892, 25, 2239.

49 - A. PFISTER, à publier.

50 - H. QUINIOU et N. LOZAC'H - Bull.Soc.chim., 1958, 517.

51 - P. RAOUL et J. VIALLE - Bull.Soc.chim., 1959, 1670.

52 - F.E. RAY et G. RIEVESCHL - Org.Synth., Vol. 28, p. 3.

53 - R.L. SHRINER, R.C. FUSON et D.Y. CURTIN - The Systematic Identification of Organic Compounds, 4ème Edition, 1956, John Wiley et Sons, New-York, p. 200.

54 - R.L. SHRINER, R.C. FUSON et D.Y. CURTIN - ibid, p. 218.

55 - R.B. THOMPSON - Org.Synth., Vol. 20, p. 94.

56 - L. TSCHUGAEFF et G. PICOULEWSKY - C.R.Acad.Sci., 1911, 153, 388.

57 - G. VAVON, R. DULOU et N. LOZAC'H - Manipulations de Chimie Organique, Masson et Cie, Editeurs, 1946, p. 232.

58 - VOGEL - A text book of practical Organic Chemistry, 3e Edition, Longmans (London), 1956, p. 337.

59 - VOGEL - Ibid, p. 730.

60 - VOGEL - Ibid, p. 731.

61 - VOGEL - Ibid, p. 732.

62 - VOGEL - Ibid, p. 733.

63 - VOGEL - Ibid, p. 737.

64 - VOGEL - Ibid, p. 962.

65 - M.G. VORONKOV, A.S. BROUN et G.B. KARPENKO - Zh.obshch.Khim., 1949, 19, 1144.

66 - E. WERTHEIM - J.amer.chem.Soc., 1931, 53, 4037.

67 - F. WESSELY et A. SIEGEL - Monatsh.Chem., 1951, 82, 607.

68 - F.C. WHITMORE, W.L. EVERS et H.S. ROTHROCK - Org.Synth., Coll.Vol. II, 5ème Edition (1948), p. 408.

69 - P. YATES et D.R. MOORE - J.amer.chem.Soc., 1958, 5577.

INDEX

		Page
$C_4H_4S_3$	Méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3	40
$C_4H_6OS_2$	Dimercapto-4,4 butène-3 one-2	34
$C_5H_6S_3$	Diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3	55
$C_5H_8OS_2$	Mercapto-4 méthylthio-4 butène-3 one-2	35
$C_6H_6OS_3$	Mercapto-4 méthylthio-6 thio-1 pyrannone-4	40
$C_6H_6S_3$	Dihydro-5,6 4 H-cyclopentadithiole-1,2 thione-3	67
$C_6H_8OS_2$	Ethylènedithio-4,4 butène-3 one-2	36
$C_6H_8S_3$	Ethyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3	55
	Ethyl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3	55
$C_6H_{10}OS_2$	Ethylthio-4 mercapto-4 butène-3 one-2	35
	Mercapto-4 méthyl-3 méthylthio-4 butène-3 one-2	48
	Bis(méthylthio)-4,4 butène-3 one-2	36
$C_7H_8OS_3$	Dimercapto-2,6 diméthyl-3,5 thio-1 pyrannone-4	53
	Bis(méthylthio)-2,6 thio-1 pyrannone-4	39
$C_7H_8O_2S_3$	(Méthyl-5 thiocéto-3 dithiole-1,2 yl-4) carboxylate d'éthyle	38
$C_7H_8S_3$	Tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3	67
$C_7H_{10}OS_2$	Triméthylènedithio-4,4 butène-3 one-2	36
$C_7H_{10}S_3$	Isopropyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3	55
	Isopropyl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3	55
	Méthyl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3	55
	Tertiobutyl-5 dithiole-1,2 thione-3	55

$C_7H_{12}OS_2$	Ethylthio-4 méthylthio-4 butène-3 one-2	38
	Diméthyl-2,2 oxo-3 butanebithioate de méthyle	48
	Méthyl-3 bis(méthylthio)-4,4 butène-3 one-2	50
$C_7H_{12}O_2S_2$	Bis(méthylthio)-3,3 propène-2 oate d'éthyle	37
$C_7H_{13}N_3OS_2$	Semi-carbazone de la bis(méthylthio)-4,4 butène-3 one-2	36
$C_8H_{10}OS_3$	Méthyl-3 bis(méthylthio)-2,6 thio-1 pyrannone-4	53
$C_8H_{10}S_3$	Méthyl-5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3	67
	Tétrahydro-5,6,7,8 4H-cycloheptadithiole-1,2 thione-3	68
$C_8H_{12}OS_2$	[Bis(méthylthio)-méthylène]-2 cyclopentanone	65
$C_8H_{12}S_3$	Butyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3	55
	Ethyl-4 propyl-5 dithiole-1,2 thione-3	55
$C_8H_{14}OS_2$	Ethyl-3 bis(méthylthio)-4,4 butène-3 one-2	50
	Bis(éthylthio)-4,4 butène-3 one-2	36
	Méthyl-2 bis(méthylthio)-1,1 pentène-1 one-3	50
$C_8H_{15}N_3OS_2$	Semicarbazone de la méthyl-3 bis(méthylthio)-4,4 butène-3 one-2	51
$C_9H_5BrS_3$	(Bromo-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	23
$C_9H_5ClS_3$	(Chloro-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	23
$C_9H_6OS_3$	(Furyl-2' : 2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3	43
$C_9H_8S_3$	Phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	21
$C_9H_7BrOS_2$	(Bromo-4 phényl)-1 dimercapto-3,3 propène-2 one-1	11
$C_9H_7ClOS_2$	(Chloro-4 phényl)-1 dimercapto-3,3 propène-2 one-1	11
$C_9H_8OS_2$	Dimercapto-3,3 phényl-1 propène-2 one-1	9
$C_9H_{10}S_5$	(Méthylthio-3 dihydro-4,5 cyclopentadithiole-1,2 yl-6) bithiocarboxylate de méthyle	71
$C_9H_{12}OS_3$	Ethyl-3 bis(méthylthio)-2,6 thio-1 pyrannone-4	53
	Bis(éthylthio)-2,6 thio-1 pyrannone-4	40
	Diméthyl-3,5 bis(méthylthio)-2,6 thio-1 pyrannone-4	53

$C_9H_{12}S_3$	Diméthyl-7,7 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3	67
	Hexahydro-4,5,6,7,8,9 cyclooctadithiole-1,2 thione-3	68
$C_9H_{12}S_4$	Diméthyl-3,5 bis(méthylthio)-2,6 thio-1 pyrannethione-4	54
	Bis(éthylthio)-2,6 thio-1 pyrannethione-4	41
$C_9H_{12}S_5$	(Ethyl-4 méthylthio-5 dithiole-1,2 ydène-3) bithioacétate de méthyle	73
$C_9H_{14}OS_2$	[Bis(méthylthio) méthylène]-2 cyclohexanone	65
$C_9H_{14}OS_4$	Tétrakis(méthylthio)-1,1,5,5 pentadiène-1,4 one-3	39
$C_9H_{14}O_3S_2$	[Bis(méthylthio) méthylène]-2 oxo-3 butanoate d'éthyle	37
$C_9H_{16}OS_2$	Isopropyl-3 bis(méthylthio)-4,4 butène-3 one-2	50
	Diméthyl-2,4 bis(méthylthio)-1,1 pentène-1 one-3	50
	Diméthyl-4,4 bis(méthylthio)-1,1 pentène-1 one-3	50
	Triméthyl-2,2,4 oxo-3 pentanebithioate de méthyle	49
	Bis(méthylthio)-4,4 propyl-3 butène-3 one-2	50
$C_2H_{17}N_3OS_2$	Semicarbazone de l'éthyl-3 bis(méthylthio)-4,4 butène-3 one-2	51
$C_{10}H_8S_3$	4H-indéno[1,2-c]dithiole-1,2 thione-3	26
$C_{10}H_8OS_3$	(Méthoxy-2 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	23
	(Méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	23
$C_{10}H_8S_3$	Méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	25
	Méthyl-5 phényl-4 dithiole-1,2 thione-3	55
	p-tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3	23
$C_{10}H_{10}OS_2$	Dimercapto-3,3 p-tolyl-1 propène-2 one-1	11
$C_{10}H_{10}O_2S_2$	Dimercapto-3,3 (méthoxy-2 phényl)-1 propène-2 one-1	11
	Dimercapto-3,3 (méthoxy-4 phényl)-1 propène-2 one-1	11
$C_{10}H_{12}S_5$	(Ethylthio-3 dihydro-4,5 cyclopentadithiole-1,2 yl-6) bithiocarboxylate de méthyle	72
	(Méthylthio-3 dihydro-5,6 4H-benzodithiole-1,2 yl-7) bithiocarboxylate de méthyle	72

$C_{10}H_{14}OS_2$	Bis(allylthio)-4,4 butène-3 one-2	36
$C_{10}H_{16}OS_2$	[Bis(éthylthio) méthylène]-2 cyclopentanone	69
	[Bis(méthylthio) méthylène]-2 cycloheptanone	66
	Méthyl-4 [bis(méthylthio) méthylène]-2 cyclohexanone	65
$C_{10}H_{16}OS_4$	Méthyl-2 tétrakis (méthylthio)-1,1,5,5 pentadiène-1,4 one-3	52
$C_{10}H_{18}OS_2$	Butyl-3 bis(méthylthio)-4,4 butène-3 one-2	50
	Ethyl-2 bis(méthylthio)-1,1 hexène-1 one-3	50
$C_{11}H_8S_3$	Naphto[1,2-c]dithiole-1,2 thione-3	26
	Naphto[2,1-c]dithiole-2,3 thione-1	68
$C_{11}H_8S_3$	Dihydro-4,5 naphto[1,2-c]dithiole-1,2 thione-3	26
	Dihydro-4,5 naphto[2,1-c]dithiole-2,3 thione-1	68
	Styryl-5 dithiole-1,2 thione-3	42
$C_{11}H_9BrOS_2$	(Bromo-4 phényl)-1 éthylènedithio-3,3 propène-2 one-1	20
$C_{11}H_9ClOS_2$	(Chloro-4 phényl)-1 éthylènedithio-3,3 propène-2 one-1	20
$C_{11}H_{10}OS_2$	Ethylènedithio-3,3 phényl-1 propène-2 one-1	20
$C_{11}H_{10}OS_3$	(Méthoxy-4 phényl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3	25
$C_{11}H_{10}S_3$	Ethyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	25
$C_{11}H_{11}BrOS_2$	(Bromo-4 phényl)-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1	13
$C_{11}H_{11}ClOS_2$	(Chloro-4 phényl)-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1	13
$C_{11}H_{12}OS_2$	Benzylthio-4 mercapto-4 butène-3 one-2	35
	Bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1	13
$C_{11}H_{12}O_2S_2$	(Furyl-2' : 2 vinyl)-5 bis(méthylthio-1,1 pentadiène-1,4 one-3	42
$C_{11}H_{12}S_3$	Isopropyl-7 méthyl-4 benzodithiole-1,2 thione-3	68
$C_{11}H_{14}S_3$	Triméthyl-1,10,10 dithia-3,4 tricyclo[5,2,1,$0^{2,6}$]décène-2 (6) thione-3	68
$C_{11}H_{14}S_5$	(Ethylthio-3 dihydro-4,5 cyclopentadithiole-1,2 yl-6) bithiocarboxylate d'éthyle	72

$C_{11}H_{14}S_5$	(Ethylthio-3 dihydro-5,6 4H-benzodithiole-1,2 yl-7) bithiocarboxylate d'éthyle	72
	(Méthylthio-3 tétrahydro-4,5,6,7 cycloheptadithiole-1,2 yl-8) bithiocarboxylate de méthyle	73
$C_{11}H_{16}OS_3$	Diéthyl-3,5 bis(méthylthio)-2,6 thio-1 pyrannone-4	53
$C_{11}H_{16}OS_4$	Di[bis(méthylthio) méthylène]-2,5 cyclopentanone	69
$C_{11}H_{18}S_3$	Isopropyl-7 méthyl-4 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3	67
$C_{11}H_{18}OS_2$	[Bis(éthylthio) méthylène]-2 cyclohexanone	70
	[Bis(méthylthio) méthylène]-2 cyclooctanone	66
	Diméthyl-2,2[bis(méthylthio) méthylène]-6 cyclohexanone	65
$C_{11}H_{18}OS_4$	Ethyl-2 tétrakis(méthylthio)-1,1,5,5 pentadiène-1,4 one-3	52
	Diméthyl-2,4 tétrakis(méthylthio)-1,1,5,5 pentadiène-1,4 one-3	52
	Tétraméthyl-2,2,4,4 oxo-3 tétrathioglutarate de méthyle	52
$C_{12}H_{10}OS_3$	[(Méthoxy-4 phényl)-2 vinyl]-5 dithiole-1,2 thione-3	43
$C_{12}H_{10}S_3$	Méthyl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3	58
$C_{12}H_{12}OS_2$	Ethylènedithio-3,3 p-tolyl-1 propène-2 one-1	20
	[Bis(méthylthio) méthylène]-2 indanone-1	16
$C_{12}H_{12}O_2S_2$	Ethylènedithio-3,3 (méthoxy-2 phényl)-1 propène-2 one-1	20
	Ethylènedithio-3,3 (méthoxy-4 phényl)-1 propène-2 one-1	20
$C_{12}H_{12}S_3$	Isopropyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	25
	Phényl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3	25
$C_{12}H_{14}OS_2$	Méthyl-2 bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1	15
	Bis(méthylthio)-4,4 phényl-3 butène-3 one-2	51
	Bis(méthylthio)-3,3 p-tolyl-1 propène-2 one-1	13
$C_{12}H_{14}O_2S_2$	(Méthoxy-2 phényl)-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1	13
	(Méthoxy-4 phényl)-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1	13
$C_{12}H_{16}S_5$	(Ethylthio-3 dihydro-5,6 4H-benzodithiole-1,2 yl-7) bithiocarboxylate d'éthyle	72

$C_{12}H_{18}OS_4$	Di[bis(méthylthio) méthylène]-2,6 cyclohexanone	70
$C_{13}H_8S_3$	Acénaphto[1,2-c]dithiole-1,2 thione-3	27
$C_{13}H_8S_3$	(Naphtyl-1)-5 dithiole-1,2 thione-3	24
	(Naphtyl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	24
$C_{13}H_{10}OS_2$	Dimercapto-3,3 (naphtyl-1)-1 propène-2 one-1	10
	Dimercapto-3,3 (naphtyl-2)-1 propène-2 one-1	10
$C_{13}H_{12}OS_3$	[(Méthoxy-4 phényl)-2 vinyl]-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3	58
$C_{13}H_{12}O_2S_3$	(Phényl-5 thiocéto-3 dithiole-1,2 yl-4) acétate d'éthyle	26
$C_{13}H_{12}S_3$	Ethyl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3	59
$C_{13}H_{14}OS_2$	[Bis(méthylthio) méthylène]-1 tétralone-2	66
	[Bis(méthylthio) méthylène]-2 tétralone-1	16
	Bis(méthylthio)-1,1 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3	41
$C_{13}H_{16}OS_2$	Ethyl-2 bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1	15
$C_{13}H_{16}O_2S_2$	(Méthoxy-4 phényl)-1 méthyl-2 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1	15
$C_{13}H_{20}OS_2$	α-[Bis(méthylthio) méthylène] camphre	66
$C_{13}H_{20}OS_4$	[Bis(éthylthio) méthylène]-2 [bis(méthylthio) méthylène]-5 cyclopentanone	69
	Di[bis(méthylthio) méthylène]-2,7 cycloheptanone	70
$C_{13}H_{22}OS_2$	Isopropyl-6 méthyl-3 [bis(méthylthio) méthylène]-2 cyclohexanne	65
$C_{13}H_{22}OS_4$	Tétrakis(éthylthio)-1,1,5,5 pentadiène-1,4 one-3	
$C_{14}H_{14}S_3$	Isopropyl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3	59
$C_{14}H_{16}OS_2$	Méthyl-2 bis(méthylthio)-1,1 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3	57
$C_{14}H_{16}O_2S_2$	(Méthoxy-4 phényl)-5 bis(méthylthio)-1,1 pentadiène-1,4 one-3	42
$C_{14}H_{18}OS_2$	Isopropyl-2 bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1	16
	Bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propyl-2 propène-2 one-1	15
$C_{14}H_{22}OS_4$	[Bis(éthylthio) méthylène]-2 [bis(méthylthio) méthylène]-6 cyclohexanone	70

$C_{14}H_{22}OS_4$	Di[bis(méthylthio) méthylène]-2,8 cyclooctanone	70
$C_{15}H_{10}S_3$	Diphényl-4,5 dithiole-1,2 thione-3	25
	(Phényl-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	23
$C_{15}H_{12}OS_2$	Dimercapto-3,3 (phényl-4 phényl)-1 propène-2 one-1	11
	Ethylènedithio-3,3 (naphtyl-2)-1 propène-2 one-1	19
	[Bis(méthylthio) méthylène]-2 acénaphténone-1	17
$C_{15}H_{14}OS_2$	Bis(méthylthio)-3,3 (naphtyl-1)-1 propène-2 one-1	12
	Bis(méthylthio)-3,3 (naphtyl-2)-1 propène-2 one-1	12
$C_{15}H_{16}S_3$	Butyl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3	59
$C_{15}H_{18}OS_2$	Ethyl-2 bis(méthylthio)-1,1 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3	57
$C_{15}H_{18}O_2S_2$	(Méthoxy-4 phényl)-5 méthyl-2 bis(méthylthio)-1,1 pentadiène-1,4 one-3	57
$C_{15}H_{18}O_3S_2$	[Bis(méthylthio) méthylène]-3 oxo-4 phényl-4 butanoate d'éthyle	16
$C_{15}H_{24}OS_4$	Di[bis(éthylthio) méthylène]-2,5 cyclopentanone	69
$C_{16}H_{10}S_3$	(Fluorényl-2)-5 dithiole-1,2 thione-3	24
$C_{16}H_{12}OS_2$	(Fluorényl-2)-1 dimercapto-3,3 propène-2 one-1	12
$C_{16}H_{12}S_3$	Benzyl-5 phényl-4 dithiole-1,2 thione-3	55
$C_{16}H_{20}OS_2$	Isopropyl-2 bis(méthylthio)-1,1 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3	58
	Bis(méthylthio)-1,1 phényl-5 propyl-2 pentadiène-1,4 one-3	57
$C_{16}H_{28}OS_4$	Di[bis(éthylthio) méthylène]-2,6 cyclohexanone	70
$C_{17}H_{10}S_3$	(Anthryl-9)-5 dithiole-1,2 thione-3	24
$C_{17}H_{12}OS_2$	(Anthryl-9)-1 dimercapto-3,3 propène-2 one-1	10
$C_{17}H_{14}OS_2$	Ethylènedithio-3,3 (phényl-4 phényl)-1 propène-2 one-1	20
$C_{17}H_{16}OS_2$	Bis(méthylthio)-3,3 diphényl-1,2 propène-2 one-1	16
	Bis(méthylthio)-3,3 (phényl-4 phényl)-1 propène-2 one-1	13
$C_{17}H_{22}OS_2$	Butyl-2 bis(méthylthio)-1,1 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3	58

$C_{18}H_{10}Br_2O_2S_3$	Bis [(bromo-4 phényl)-2 oxo-2 éthylidène]-3,5 trithiolanne-1,2,4	28
$C_{18}H_{12}O_2S_3$	Bis(benzoylméthylène)-3,5 trithiolanne-1,2,4	27
$C_{18}H_{14}OS_2$	Ethylènedithio-3,3 (fluorenyl-2)-1 propène-2 one-1	19
$C_{18}H_{16}OS_2$	(Fluorényl-2)-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1	14
$C_{18}H_{18}OS_2$	Bis(benzylthio)-4,4 butène-3 one-2	36
	Bis(méthylthio)-4,4 diphényl-1,3 butène-3 one-2	51
$C_{19}H_{18}OS_2$	(Anthryl-9)-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1	14
$C_{19}H_{16}OS_3$	Bis(méthylthio)-2,6 diphényl-3,5 thio-1 pyrannone-4	53
$C_{19}H_{30}OS_3$	Dodécaméthylène-3,5 bis(méthylthio)-2,6 thio-1 pyrannone-4	71
$C_{20}H_{16}O_4S_3$	Bis [(méthoxy-4 phényl)-2 oxo-2 éthylidène]-3,5 trithiolanne-1,2,4	27
$C_{23}H_{19}BrOS_2$	Bis(benzylthio)-3,3 (bromo-4 phényl)-1 propène-2 one-1	18
$C_{23}H_{19}ClOS_2$	Bis(benzylthio)-3,3 (chloro-4 phényl)-1 propène-2 one-1	18
$C_{23}H_{20}OS_2$	Bis(benzylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1	18
$C_{24}H_{22}OS_2$	Bis(benzylthio)-3,3 p-tolyl-1 propène-2 one-1	18
$C_{24}H_{22}O_2S_2$	Bis(benzylthio)-3,3 (méthoxy-2 phényl)-1 propène-2 one-1	18
	Bis(benzylthio)-3,3 (méthoxy-4 phényl)-1 propène-2 one-1	18
$C_{27}H_{22}OS_2$	Bis(benzylthio)-3,3 (naphtyl-1)-1 propène-2 one-1	17
	Bis(benzylthio)-3,3 (naphtyl-2)-1 propène-2 one-1	17
$C_{22}H_{24}OS_2$	Bis(benzylthio)-3,3 (phényl-4 phényl)-1 propène-2 one-1	18
$C_{30}H_{24}OS_2$	Bis(benzylthio)-3,3 (fluorényl-2)-1 propène-2 one-1	17.

VU
Le Président du Jury,

N. LOZAC'H

VU
Le Doyen,

N. LOZAC'H

VU et PERMIS d'IMPRIMER
Caen, le
Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université,

P. DAURE